

# GRUNDRISS DER KOLLOIDCHEMIE

VON

**DR. WO. OSTWALD**

PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT  
LEIPZIG

MIT EINEM PORTRÄT VON  
THOMAS GRAHAM



Ost 1

DRESDEN 1909  
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

Inventar Nr. 106 / PC

39/1148

Universitäts- und  
Landesbibliothek  
Darmstadt

*Km*

Spamersche Buchdruckerei in Leipzig



Tho. Chakam

Dem Komponisten

**THEODOR STREICHER**

zugeeignet.



~~VE 8000~~  
~~085 G8~~



## Vorwort.

Der Plan zu vorliegendem Buche reicht zurück bis in die Jahre 1904/05, zu welcher Zeit es dem Verfasser vergönnt war, in Jacques Loeb's Laboratorium in Berkeley Cal. tätig zu sein. In diesen an wissenschaftlichen Anregungen selten reichen Jahren trat dem Verfasser zum ersten Male nicht nur die unerschöpflich scheinende Anwendbarkeit kolloidchemischer Resultate auf biologische Fragen, sondern nicht minder die außerordentliche Bedeutung voll ins Bewußtsein, welche die Kolloidchemie als ein eigenes Gebiet von Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten hat. Andere Arbeiten verhinderten die vollkommene Ausführung des Planes, eine zusammenfassende Darstellung der Kolloidchemie zu versuchen; doch sei erwähnt, daß z. B. die vom Verfasser in Koll.-Zeitschr. 1, 291, 331 (1907) veröffentlichte Abhandlung „Zur Systematik der Kolloide“ einen Auszug aus den einleitenden Kapiteln jenes unvollendeten Manuskripts darstellt. Den unmittelbaren Anlaß zur endgültigen Abfassung vorliegenden Buches gab die Notwendigkeit, das ganze Gebiet der Kolloidchemie einer systematischen Durchsicht zu unterziehen, um für ein Kolloidkapitel in Oppenheimer's Handbuch der Biochemie, Jena 1909, 1, 839—922, die wichtigsten Resultate für den speziellen Zweck dieses Werkes auszuwählen. Natürlich mußte für diese in der zweiten Hälfte des Jahres 1908 geschriebene Arbeit sowohl die Auswahl sehr beschränkt als auch die Form der Darstellung dem Rahmen dieses Handbuches entsprechend gewählt werden.

Vorliegendes Buch hat sich nun zum Ziele gesetzt, die kolloidchemischen Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten in einer so weit als möglich geordneten und systematisierten Form vorzuführen. Der Verfasser hofft auf Zustim-

mung bezüglich der Auffassung, daß ein Bedürfnis nach einer derartigen gerade synthetischen Darstellung der Kolloidchemie vorliegt. Wohl fast jedem, der zum ersten Male kolloidchemische Fragen an der Hand der Originalabhandlungen studiert hat, wird es ähnlich ergangen sein wie dem Verfasser, der seinerzeit die Gefühle in ausgesprochenem Maße empfand, welche Fausts Schüler so schön zum Ausdruck bringt. Andererseits wächst aber täglich, und zwar mit großer Geschwindigkeit, die Zahl derer, die Kolloidchemie für ihre speziellen wissenschaftlichen und technischen Fragen brauchen. Eine Orientierung aber an der Hand der Originalliteratur erscheint mit beträchtlicher Mühe und mit großen technischen Schwierigkeiten verknüpft, wenn man bedenkt, daß die neueste, aber noch keineswegs erschöpfende Bibliographie der Kolloidchemie von A. Dumanski (Kiew 1909) bereits ca. 1200 Nummern zählt.

Was die Vollständigkeit des Gebotenen anbetrifft, so geht schon aus dem eben Gesagten die Unmöglichkeit hervor, in einem Buche von vorliegendem Umfange eine erschöpfende Darstellung aller kolloidchemischer Erscheinungen und Fragen zu geben. Das Gebiet der Kolloidchemie ist bereits ein so ungeheuer großes, und die Erscheinungen und ihre Anwendungen sind so überaus mannigfaltiger Art, daß eine in erster Annäherung erschöpfende Behandlung nur in einem „Handbuch der Kolloidchemie“ gegeben werden kann, dessen reinwissenschaftlicher, wissenschaftlich-angewandter und technisch-angewandter Teil je mehrere Bände umfassen würde. Es sei nur bemerkt, daß allein über das Kapitel der „Herstellung“ kolloider Lösungen, welches in vorliegendem Buche 35½ Seiten beansprucht, von The Svedberg ein Werk von ebensoviel Bogen angekündigt worden ist. Immerhin hat sich der Verfasser bemüht, möglichst wenig „Sorten“ von Kolloiderscheinungen wegzulassen oder zu vergessen, obschon ihm inzwischen auch in dieser Beziehung mehrere Mängel eingefallen sind. Literaturangaben sind ziemlich reichlich gemacht worden, so daß wenigstens eine Orientierung in der Originalliteratur an der Hand der zitierten Arbeiten nicht schwierig erscheint.

Die Kolloidchemie ist noch ein relativ junger Wissen-



schaftszweig und zeigt in typischer Weise die Eigentümlichkeiten derartiger Wissenschaften. Sie bestehen insbesondere in dem Vorhandensein einer großen Zahl von theoretischen Auffassungen sehr verschiedenen Charakters, die zu lebhaften Diskussionen Anlaß gegeben haben. Der Verfasser hat es nicht für zweckentsprechend gehalten, diese verschiedenen Formen von „Kolloidtheorien“ usw. ausführlich darzustellen und insbesondere nicht, ausführlich zu kritisieren. Er hat vielmehr mit dem Maximum der ihm zur Verfügung stehenden wissenschaftlichen Kritik diejenigen theoretischen Auffassungen ausgewählt und benutzt, welche ihm die wenigsten und die einfachsten Voraussetzungen zu enthalten schienen, und welche weiterhin die größte Zahl von Einzelercheinungen miteinander ungezwungen verknüpfen ließen. Es hat dies Verfahren eine mehr deduktive Form der Darstellung zur Folge, als bei der Schilderung anderer naturwissenschaftlicher Disziplinen, deren prinzipielle Grundlagen bereits gesichert sind, üblich ist. Indessen entspricht diese Darstellung dem Standpunkt, daß die theoretische Förderung eines Gebietes schneller durch Zusammenfassung und Weiterentwicklung der übereinstimmenden Bestandteile der verschiedenen Theorien erfolgt als durch Widerlegung der abweichenden Ansichten. Selbstverständlich sind hier nur theoretische Ansichten, nicht etwa Tatsachen in Betracht gezogen. Nur gegenüber einer theoretischen Auffassung der Kolloidchemie hat der Verfasser einige gelegentliche kritische Bemerkungen nicht unterdrücken können, nämlich gegenüber der sog. „rein“ chemischen Auffassung der Kolloiderscheinungen. Und zwar darum nicht, weil die bisherigen Leistungen dieser theoretischen Auffassung in einem so ungewöhnlich ungünstigen Verhältnis zu den Ansprüchen stehen, mit denen ihre Vertreter sie ausstatten. Wenn irgendwo, so gilt für eine Theorie das Wort, daß man sie „an ihren Früchten erkennen“ soll. Die Erträgnisse der „rein chemischen“ Bearbeitung „kolloider Stoffe“ sind aber im Verhältnis zu den Klärungen und Entdeckungen, welche die „kapillarchemische“ Auffassung des „kolloiden Zustandes der Stoffe“ schon jetzt ermöglicht hat, nur als karg zu bezeichnen.

Die Anforderungen, die das Buch an den Leser stellt, sind gering; nur die elementaren Kenntnisse der physikalischen Chemie werden vorausgesetzt. Mathematische Ableitungen sind ganz fortgelassen worden. Dem Anfänger in der Kolloidchemie kann vielleicht empfohlen werden, den I. (geschichtlichen) Teil sowie die letzten Paragraphen des II. (theoretischen) Teils zunächst zu überschlagen.

Schließlich möchte der Verfasser noch der Empfindung Ausdruck geben, welch ungemein reizvolles Wissenschaftsgebiet das der Kolloidchemie ist. Es mag übertrieben klingen, aber der Verfasser meint, daß jedem wirklichen Freunde naturwissenschaftlicher Erkenntnis das Herz aufgehen muß angesichts dieser Fülle neuartiger, seltsamer und so überaus mannigfaltiger „Arten“ von Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten und angesichts der zuweilen an Gewißheit grenzenden Wahrscheinlichkeit, hier die Knospen künftiger Naturgesetze von vielleicht außerordentlicher Tragweite vor sich zu sehen. Hinzu kommt noch der Umstand, daß sich in der Kolloidchemie die Fäden so vieler anderer Wissenschaften treffen und kreuzen, und fernerhin die Tatsache, daß jeder neue kolloidchemische Fund auch für diese anderen Wissenschaften und für die Kolloid-Industrien von Bedeutung ist. Nur die Radiochemie scheint dem Verfasser vergleichbar mit der Kolloidchemie an allen den Reizen, die ein frisches, eben aufgebrochenes Feld naturwissenschaftlicher Erkenntnis dem Forscher bietet. Die Freude an der „phänomenologischen“ Seite der Wissenschaft scheint besonders manchem Physikochemiker dieser Tage verloren gegangen zu sein; hier, an der Kolloidchemie, kann er sie in reichlichem Maße wiederfinden. —

Den größeren Teil des Manuskripts diktierte der Verfasser seiner Frau Pia. Auch dem Verleger, Herrn Theodor Steinkopff, der mit großem Verständnis und außerordentlicher Geduld auf alle Wünsche des Verfassers einging, ist dieser aufrichtig verpflichtet.

Leipzig, April 1909.

Wolfgang Ostwald.

# Inhaltsverzeichnis.

## I. Teil: Geschichte der Kolloidchemie.

	Seite
§ 1. Vorbemerkungen . . . . .	3
Erstes Kapitel: Von Thomas Graham bis C. Barus und E. A. Schneider (1851—1891).	
§ 2. Die Untersuchungen von Th. Graham (1851—1864) . . . .	6
§ 3. Von Th. Graham bis C. Barus und E. A. Schneider (1862—1891) . . . . .	9
1. Darstellung koll. Lös.; Fällungsregel von H. Schulze 10. — 2. Osmot. Druck der Koll. 11. — 3. Adsorptionserschein.; physik. Eigensch. der Eiweißkörper 11. — 4. Untersuch. über Suspensionen, Brownsche Bewegung, elektr. Kataphorese u. Adsorptionserschein. an festen Oberflächen 12.	
Zweites Kapitel: Von C. Barus und E. A. Schneider bis zur Erfindung der Ultramikroskopie (1891—1903).	
§ 4. Die Entwickl. d. Lehre von der Heterogenität koll. Systeme . . . . .	16
1. Die Untersuchungen von C. Barus u. E. A. Schneider und von H. Picton u. S. E. Linder 16. — 2. Lösungs- und Suspensionstheorie d. Koll. 18. — 3. Sieg d. Suspensionstheorie auf Grund d. ultramikrosk. Untersuch. 20. — 4. weitere Kolloidtheorien 21 a.	
§ 5. Die Entwicklung der speziellen Kolloidchemie . . . . .	22
1. Koagulationserscheinungen und -theorien 22.	
§ 6. Die Entwicklung der speziellen Kolloidchemie: Fortsetzung . . . . .	31
2. Eigenschaften der Gallerten 31. — 3. Darstellungsmethoden kolloider Lösungen 35. — 4. Adsorptionserscheinungen in Lösungen 37. — 5. Weitere Messungen des osmotischen Druckes kolloider Lösungen 37.	
Drittes Kapitel: Die neueren Fortschritte der Kolloidchemie (von 1903 bis zur Gegenwart).	
§ 7. Vorbemerkungen . . . . .	39
§ 8. Die neueren Fortschritte der allgemeinen Kolloidchemie . . . . .	41
1. Entwicklung und Charakteristik der kapillarchemischen, allgemein physikalisch-chemischen und „rein“ chemischen Auffassung der Kolloidchemie 41.	



	Seite
§ 9. Die neuer. Fortschritte der allgem. Kollchem.: Fortsetzung	46
2. Die Entwicklung der Systematik der Kolloide 46. — 3. Die Frage nach der Kristallinität kolloider Systeme 50.	
§ 10. Die neueren Fortschritte der speziellen Kolloidchemie	51
1. Vorbemerkungen 51. — 2. Bewegungserscheinungen in kolloiden Systemen 52. — 3. Optische und magnetische Eigenschaften 54. — 4. Die Zustandsänderungen der Suspensoide 54. — 5. Die Zustandsänderungen der Emulsoide 56. — 6. Die Adsorptionserscheinungen 59. — 7. Darstellungsmethoden kolloider Lösungen 62.	
§ 11. Schlußbemerkungen	63

## Anhang.

§ 12. Die Beziehungen zwischen reiner und angew. Kolloidchemie	67
§ 13. Die Literatur der Kolloidchemie	74

## II. Teil: Allgemeine Kolloidchemie. (Theorie des kolloiden Zustandes.)

### Viertes Kapitel: Allgemeine Topographie kolloider Systeme.

§ 14. Kolloide als heterogene Systeme	79
§ 15. Kolloide als disperse heterogene Systeme	80
§ 16. Disperse Phase und Dispersionsmittel	82
§ 17. Spezifische Oberfläche in Dispersoiden; Dispersitätsgrad	84
§ 18. Klassifikation der Dispersoide nach ihrem Dispersitätsgrade	87

### Fünftes Kapitel: Der Einfluß der Formart der dispersen Phasen auf die Eigenschaften kolloider Systeme.

§ 19. Klassifikation der Dispersoide nach der Formart ihrer Phasen	94
§ 20. Kolloide Systeme als Suspensoide und Emulsoide	97
§ 21. Charakteristik der Suspensoide	100
§ 22. Charakteristik der Emulsoide	102
1. Dampfdruck „lyophiler“ Kolloide 103. — 2. Innere Reibung 104. — 3. Schäumfähigkeit 106. — 4. Opaleszenzerscheinungen 106. — 5. Ultramikroskopisches Verhalten 107. — 6. Das Fehlen elektrischer Erscheinungen 108. — 7. Koagulationsvorgänge der „lyophilen“ Kolloide 109. — 8. Gelatinierung und Quellung 113.	
§ 23. Übergangerscheingn. zwisch. Suspensoiden u. Emulsoiden	114
§ 24. Die kristallin. (vektoriale) Beschaffenheit d. dispersen Phase	116

**Sechstes Kapitel: Allgemeine Energetik der Dispersoide.**

- § 25. Die Oberflächenenergien . . . . . 126  
§ 26. Abhängigk. d. Oberflächenenerg. von der spezif. Oberfläche 132  
§ 27. Einfluß der spezifischen Oberfläche auf die Beziehungen zwischen Oberflächenenergien und anderen Energiearten . 136

**Siebentes Kapitel: Die Verbreitung des kolloiden Zustandes und der Begriff der Kolloidchemie.**

- § 28. Die weitgehende Unabhängigkeit des kolloiden Zustandes von der chemischen Natur der Phasen . . . . . 142  
§ 29. Begriff der Kolloidchemie . . . . . 145

**III. Teil: Spezielle Kolloidchemie.**

**A. Die allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide.**

**Einleitung.**

**Achtes Kapitel: Die experimentellen Methoden der Kolloidchemie.**

- § 30. Allgemeines . . . . . 149  
§ 31. Method. z. Bestimmg. d. Dispersitätsgrades koll. Lösungen 151  
§ 32. Die Methoden zur Untersuchg. d. Zustandsänderung d. Koll. 158

**Neuntes Kapitel: Mechanische Eigenschaften kolloider Systeme.**

**I. Volum- und Massenverhältnisse in Kolloiden.**

- § 33. Volum- und Dichteverhältnisse in Kolloiden . . . . . 164  
§ 34. Adsorptionserscheinungen in zweiphasigen Systemen . . . 168  
§ 35. Dampfdruck, Siedepunkt und Gefrierpunkt kolloider Lösungen 171  
§ 36. Massenverhältnisse in Kolloiden . . . . . 175

**Zehntes Kapitel: Mechanische Eigenschaften kolloider Systeme: Fortsetzung.**

**II. Bewegungserscheinungen in kolloiden Systemen und ihre Resultate.**

- § 37. Brownsche Bewegung . . . . . 182  
§ 38. Diffusion kolloider Systeme . . . . . 186  
§ 39. Osmose kolloider Systeme . . . . . 190

Anhang: Weitere Bewegungserscheinungen in Dispersoiden 196.



**Elftes Kapitel: Mechanische Eigenschaften kolloider Systeme: Fortsetzung.**

**III. Weitere mechanische Eigenschaften.**

§ 40. Innere Reibung kolloider Systeme . . . . .	197
§ 41. Mechanische Eigenschaften der Gallerten . . . . .	201
§ 42. Niederschlagsbildung, Übersättigungserscheinung, Liesegangsche Schichtung. u. Pringsheimsche Membranen in Gallerten. . . . .	208
§ 43. Oberflächenspannungen kolloider Lösungen . . . . .	211

**Zwölftes Kapitel: Optische Eigenschaften kolloider Systeme.**

§ 44. Optische Heterogenität . . . . .	216
§ 45. Farbe kolloider Lösungen . . . . .	222
§ 46. Weitere optische Eigentümlichkeiten kolloider Systeme . . . . .	226

**Dreizehntes Kapitel: Elektrische und magnetische Eigenschaften kolloider Systeme.**

§ 47. Allgemeines über die Entstehung von Potentialdifferenzen an Oberflächen . . . . .	229
§ 48. Sinn der elektrischen Ladung kolloider Phasen . . . . .	233
§ 49. Größe der elektrischen Ladung kolloider Phasen . . . . .	237
§ 50. Verhalten kolloider Systeme gegen den elektrischen Strom . . . . .	239
§ 51. Magnetische Eigenschaften kolloider Systeme . . . . .	244

**IV. Teil: Spezielle Kolloidchemie**

**B. Die Zustandsänderungen der Kolloide.**

**Vierzehntes Kapitel: Allgemeine Theorie der Zustandsänderungen kolloider Systeme.**

§ 52. Begriff und Systematik der Zustandsänderungen . . . . .	249
§ 53. Allgemeine Energetik der Zustandsänderungen . . . . .	253
§ 54. Zustandsänderungen und Formart der dispersen Phasen . . . . .	258
§ 55. Stöchiometrie der Zustandsänderungen . . . . .	262
§ 56. Kinetik der Zustandsänderungen . . . . .	267
§ 57. Reversible und irreversible, homodrome und heterodrome Zustandsänderungen . . . . .	271

**Fünfzehntes Kapitel: Stabilität kolloider Systeme.**

§ 58. Allgemeines . . . . .	273
§ 59. Stabilisierende Faktoren . . . . .	274
§ 60. Instabilisierende Faktoren . . . . .	284

I. Änderungen des Dispersitätsgrades ohne gleich-  
zeitige Aufgabe der Homogenität der räumlichen  
Verteilung.

**Sechzehntes Kapitel: Entstehung und Herstellung  
kolloider Systeme.**

§ 61. Allgemeines . . . . .	289
§ 62. Mechanische Entstehung kolloider Systeme . . . . .	292
§ 63. Elektrische Herstellung kolloider Systeme . . . . .	299
§ 64. Entstehung disperser Systeme durch Belichtung . . . . .	302
§ 65. Chem. und elektrochem. Entstehung koll. Systeme . . . . .	304
§ 66. Chem. u. elektrochem. Herstellg. koll. Systeme: Fortsetzg. . . . .	309

**Siebzehntes Kapitel: Innere Zustandsänderungen.**

§ 67. Allgemeines . . . . .	325
§ 68. Einfluß der Konzentration auf den Zustand kolloider Systeme . . . . .	326
§ 69. Einfluß des Dispersionsmittels auf den Dispersitätsgrad . . . . .	330
§ 70. Einfluß dritter Phasen auf den Dispersitätsgrad . . . . .	332
§ 71. Andere Einflüsse auf den Dispersitätsgrad . . . . .	335

**Achtzehntes Kapitel: Gelatinierung.**

§ 72. Allgemeine und makroskopische Eigenschaften der Gelati- nierungsvorgänge . . . . .	337
§ 73. Mikroskopische Eigenschaften und Theorie der Gelatinierung . . . . .	347
§ 74. Chemische Gelatinierung . . . . .	360

**Neunzehntes Kapitel: Quellung.**

§ 75. Allgemeine u. makroskop. Eigenschaft. d. Quellungsvorgänge . . . . .	362
§ 76. Theorie der Quellungerscheinungen . . . . .	372
§ 77. Spezielle Quellungerscheinungen . . . . .	380
§ 78. Entquellen, Schrumpfen und Trocknen von Emulsoiden . . . . .	384
§ 79. Endosmotische und kapillare Imbibition . . . . .	386

II. Änderungen in der Homogenität der räumlichen  
Verteilung ohne Änderungen des Dispersitätsgrades.

**Zwanzigstes Kapitel: Adsorption.**

§ 80. Allgemeines über Adsorptionerscheinungen . . . . .	390
§ 81. Die Erscheinungen der Adsorption . . . . .	395
§ 82. Die allgemeineren Ergebnisse der Adsorptionerscheinungen . . . . .	409
§ 83. Theorie der Adsorption . . . . .	428
§ 84. Sedimentation und Rahmbildung . . . . .	440

III. Gleichzeitige Änderungen von Dispersitätsgrad und  
Homogenität der räumlichen Verteilung.

Einundzwanzigstes Kapitel: Koagulation.

§ 85. Allgemeines über Koagulationsvorgänge . . . . .	446
§ 86. Mechanische Koagulationen . . . . .	452
§ 87. Elektrische Koagulationen . . . . .	467
§ 88. Elektrische Koagulationen: Fortsetzung . . . . .	476
§ 89. Weitere Koagulationserscheinungen . . . . .	505

---

I. Teil:

**Geschichte der Kolloidchemie.**

---





## § 1. Vorbemerkungen.

Man kann im Zweifel sein, ob die Kolloidchemie schon den Anspruch auf eine eigene Geschichte erheben darf. Denn noch sind nicht einmal fünfzig Jahre verflossen, seitdem der Begriff „Kolloid“ geprägt und in die Wissenschaft eingeführt wurde. Es muß auch hervorgehoben werden, daß das Interesse an kolloidchemischen Fragen sich erst in den letzten 15 bis 20 Jahren so gesteigert hat, daß die Fülle und Wichtigkeit der gefundenen Tatsachen und aufgestellten Theoreme sowie der Umfang der Veröffentlichungen das Studium der Kolloide zu einem eigenen Wissenschaftszweige erhoben hat. Allerdings kann darauf hingewiesen werden, daß einige Kapitel der Kolloidchemie schon sehr viel älter sind. So entdeckte Lowitz bekanntlich schon im Jahre 1791 die Adsorptionserscheinungen in Lösungen und 1802 veröffentlichte B. J. Richter eine ausführliche Untersuchung über das kolloide Gold<sup>1)</sup>, die eine seltene Voraussicht der allgemeinen Bedeutung der beobachteten kolloidchemischen Erscheinungen aufweist. Auch von Faraday und Berzelius wurden vor der Aufstellung des Begriffes „Kolloid“ Erscheinungen beobachtet und gedeutet, die in das Gebiet der Kolloidchemie gehören. Trotz dieser Vorläufer muß man indessen zugestehen, daß das Alter der eigentlichen, in stetigem und größerem Umfange betriebenen Kolloidwissenschaft nur wenig mehr beträgt als z. B. dasjenige eines anderen modernen Zweiges der physikalischen Chemie, der Radiochemie.

Sodann kann die Frage erhoben werden, ob denn die Kolloidchemie wirklich ein so wichtiger und selbständiger Zweig der physikalischen Chemie ist, daß eine Geschichte derselben auch außerhalb des Rahmens einer Geschichte der physikalischen Chemie Interesse bietet. In der Tat ist z. B.

---

<sup>1)</sup> Siehe Wilh. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 4, 5 (1909).

einer unserer ersten Physikochemiker der Ansicht, daß die Kolloidchemie „auch nur ein Teil der physikalischen Chemie“ sei, und daß die bisher gefundenen Gesetze der physikalischen Chemie, wie sie speziell an den „echten Lösungen“ abgeleitet wurden, auch ohne weiteres für kolloide Systeme Geltung haben. Es sei mit anderen Worten „unphilosophisch“, den Kolloiderscheinungen Eigengesetzlichkeit und entsprechende aus ihren Erscheinungen selbst abgeleitete theoretische Behandlungsweise zuzusprechen. Nun, auch ein mittlerer Physikochemiker wird bei objektiver Kenntnisnahme der Eigenschaften der Kolloide von der Eigenartigkeit und vor allen Dingen von der ungeheuren Mannigfaltigkeit der betreffenden Erscheinungen so überrascht sein, daß er eher geneigt sein wird, jeden Zusammenhang zwischen den Eigenschaften „echter Lösungen“ und kolloider Systeme in Abrede zu stellen als umgekehrt kolloide Systeme nur als Einzelfälle von „echten Lösungen“ zu behandeln. In der Tat kann man für diese Auffassung mehrere Belege aus der Literatur anführen. Derjenige Forscher aber, der sich eingehender mit kolloidchemischen Fragen beschäftigt hat, wird keinen Zweifel daran haben, daß die Eigentümlichkeiten der Oberflächenenergien, wie sie sich in reinster und intensivster Form in kolloiden Systemen zeigen, ebenso wichtig und eigenartig sind wie die Eigenschaften der elektrischen, der strahlenden und anderer Energiearten. Er wird infolgedessen auch die Gleichberechtigung und Selbständigkeit der Kolloid- oder Kapillarchemie neben Elektrochemie, Photochemie, Radiochemie und anderen Zweigen der physikalischen Chemie anerkennen. Ferner sei nicht vergessen, daß eine große Anzahl angewandter Wissenschaften und Industrien von der Kolloidchemie die Erlösung aus ihrem „empirischen Elend“ erhoffen dürfen. Ja, einzelne Wissenschaften wie die allgemeine Biologie und Physiologie, die wissenschaftliche und praktische Medizin können schon jetzt aus schwerwiegenden Gründen eine weit intensivere Befruchtung speziell durch die Kolloidchemie erwarten, als sie ihnen durch die bisherige physikalische Chemie und selbst durch die Theorie der Lösungen zuteil geworden ist. Schließlich ist auch



der Bestand an tatsächlichem Wissen in der Kolloidchemie schon jetzt ein so großer, daß Entschuldigungen wie „die Eigenschaften der Kolloide sind einstweilen noch zu unbekannt, als daß sie berücksichtigt werden könnten“, nur als subjektive Charakteristika der Personen, die sie äußern, aufgefaßt werden, nicht aber als Beweis für die Unwichtigkeit oder Nebensächlichkeit der Kolloiderscheinungen dienen können.

Angesichts dieser Wichtigkeit und unbestreitbaren Eigenartigkeit der Kolloidchemie, für welche das vorliegende Buch in erster Annäherung einen Beleg bieten will, erscheint auch ein Abriß der Geschichte dieser Wissenschaft trotz ihres geringen Alters von Interesse, um so mehr als bekanntlich eine historische Darstellung viel zum Verständnis wissenschaftlicher Fragen beitragen kann. Da nun die eigentliche Schilderung der Kolloiderscheinungen im vorliegenden Buch aus Gründen, die im Vorwort auseinandergesetzt wurden, in mehr deduktiver und systematischer als historischer Form gegeben worden ist, so erscheint es zweckmäßig, die auf diese Weise weggelassenen Beschreibungen der Entwicklung der einzelnen Gebiete innerhalb der Kolloidchemie zu einem besonderen Abschnitt zusammenzufassen. Hierbei wurde das Hauptaugenmerk nicht auf eine vollständige chronologische Aufzählung der Arbeiten gerichtet, sondern vielmehr auf ein Hervorheben der Gesichtspunkte und Gedankenreihen, die zu verschiedenen Zeiten im Vordergrund des Interesses standen, sowie auf deren Änderung und Entwicklung mit den Fortschritten unserer kolloidchemischen Kenntnisse. Dem Rahmen eines „Grundrisses“ entsprechend konnte auch nur in großen Linien eine Entwicklungsgeschichte, speziell die der kolloidchemischen Theorien, gegeben werden. Literaturangaben wurden in diesem Abschnitt absichtlich fast vollkommen weggelassen. Die älteren Arbeiten sind beinahe vollständig referiert in den bisher erschienenen Bänden der „Kolloidzeitschrift“; weitere geschichtliche Literaturangaben finden sich in A. Müller: Allgem. Chemie der Kolloide, Leipzig 1907. Nur in Fällen, in welchen bereits eine historische Aufzählung der Literatur einzelner Gebiete gegeben worden ist, wurde die betreffende Schrift zitiert.

---



## Erstes Kapitel:

### Von Thomas Graham bis C. Barus und E. A. Schneider (1851—1891).

#### § 2. Die Untersuchungen von Thomas Graham<sup>1)</sup> (1851—1864).

Die Geschichte der Kolloidchemie beginnt mit den Untersuchungen von Thomas Graham. Wie bereits erwähnt, haben zwar schon Forscher wie Lowitz, B. J. Richter, M. Faraday und J. Berzelius wichtige Beiträge zu Fragen geliefert, die wir heute als kolloidchemische bezeichnen. Die von diesen Forschern gefundenen Tatsachen waren indessen nur Einzelfälle und wurden von ihnen nicht zu Betrachtungen und Ableitungen allgemeinerer Natur, die als die Kolloidchemie begründend angesehen werden könnten, verwendet. Begriff und Name „Kolloid“ stammen dagegen von Th. Graham, und man kann sagen, daß der größere Teil der kolloidchemischen Untersuchungen sich an seine Arbeiten anschließt.

Th. Graham veröffentlichte im Jahre 1861 in den *Philosophical Transactions of the Royal Society* eine inzwischen berühmt gewordene Abhandlung unter dem Titel „Liquid diffusion

---

<sup>1)</sup> Die wichtigsten Daten von Tho. Grahams äußerem Leben sind folgende: Geboren wurde er in Glasgow (Engl.) am 21. Dez. 1805. Er studierte bei Dr. Hope in Edinburgh Chemie und wurde 1830 zum Lecturer in the Andersonian Institution in Glasgow ernannt. 1837 folgte er einem Rufe als Professor der Chemie nach der Universität London (jetzt University College). Schließlich wurde er 1855 als Nachfolger von Sir John Herschel zum Münzmeister ernannt. Th. Graham starb den 16. Sept. 1869, also nur wenige Jahre nach der Veröffentlichung seiner die Kolloidchemie begründenden Arbeiten.

applied to analysis“, welche im folgenden Jahre auch in französischen und italienischen Zeitschriften erschien sowie auch in Liebigs Annalen 121, 1—77 abgedruckt wurde. In dieser die Kolloidchemie begründenden Arbeit ging Graham aus von dem Diffusionsvermögen gelöster Stoffe, d. h. von der Tendenz der letzteren, sich in einem zusammenhängenden Flüssigkeitsvolum so zu verteilen, daß endgültig an allen Stellen der Flüssigkeit dieselbe Konzentration vorhanden ist. Es war Graham bereits aus eigenen älteren Versuchen<sup>1)</sup> bekannt, daß die Geschwindigkeit dieser Diffusionsvorgänge von Stoff zu Stoff verschieden ist, ja er bemerkt, daß „der Umfang, innerhalb dessen das Diffusionsvermögen verschiedener Substanzen ein ungleiches ist, ein ebenso weiter (ist), wie der, innerhalb dessen die Spannkraft der Dämpfe verschiedener Substanzen sich ungleich zeigt.“ Auf Grund eines außerordentlich reichen experimentellen Materials über das Diffusionsvermögen verschiedener Stoffe versuchte nun Graham irgendwelche allgemeinere Beziehungen zwischen der Diffundierbarkeit und anderen Eigenschaften gelöster Stoffe herauszufinden. Bestimmtere und engere Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung der Stoffe und ihrem Diffusionsvermögen, wie sie vielleicht zunächst erwartet werden könnten, ergaben sich nicht. Wohl aber fand Graham einen ausgesprochenen Zusammenhang zwischen der Kristallisierbarkeit der in Lösung befindlichen Stoffe und ihrem Diffusionsvermögen. Es zeigte sich nämlich, daß in der Regel nur die kristallisierbaren Stoffe mit meßbaren Geschwindigkeiten diffundierten und somit „den flüchtigeren Körpern (Gasen) vergleichbar sind. Die nur äußerst langsam diffundierenden, bezüglich der Diffusion also den fixeren (festeren) Körpern vergleichbaren Substanzen gehören einer andern Klasse chemischer Individuen an, welche durch ihre Unfähigkeit, den kristallinen Zustand anzunehmen, charakterisiert sind. — — Da Leim als der Typus der Substanzen dieser Klasse erscheint,

---

<sup>1)</sup> Th. Graham: Liebigs Ann. d. Chem. 77, 56—89, 129—160 (1851).

schlage ich vor, sie als Kolloidsubstanzen zu bezeichnen und ihre eigentümliche Aggregatform als den Kolloidzustand der Materie. Dem Kolloidalsein ist das Kristallinischsein entgegengesetzt. Substanzen, welche den letzteren Zustand annehmen, werde ich als Kristalloidsubstanzen bezeichnen“ (l. c. 2)<sup>1)</sup>.

Obschon nun Graham selbst Stoffe kannte, welche in bezug auf ihr Diffusionsvermögen eine Mittelstellung zwischen den typischen Vertretern kolloider und kristalloider Stoffe einnahmen, war er doch von der Verschiedenartigkeit dieser beiden Klassen von Lösungen so durchdrungen, daß er folgenden Ausspruch tat, ein Ausspruch, der auf die weitere Entwicklung der Kolloidforschung einen großen Einfluß ausgeübt hat: „Es mag erlaubt sein, noch einmal auf den radikalen Unterschied zurückzukommen, welcher in dieser Abhandlung als zwischen Kolloid- und Kristalloidsubstanzen bezüglich ihrer innersten Molekularkonstitution bestehend angenommen wurde. Jede physikalische und chemische Eigenschaft ist in jeder dieser Klassen in charakteristischer Weise modifiziert. Sie erscheinen wie verschiedene Welten der Materie und geben Anlaß zu einer entsprechenden Einteilung der Chemie. Der Unterschied zwischen diesen beiden Arten von Materie ist der, welcher zwischen dem Material eines Minerals und dem einer organisierten Masse besteht“ (l. c. 68). Graham suchte also beide Klassen von Lösungen möglichst weitgehend in Gegensatz zueinander zu stellen, und in der Tat folgten ihm darin, wie noch zu besprechen sein wird, lange Zeit hindurch die Forscher auf kolloidchemischem Gebiete, insofern als auch sie nach möglichst scharfen und eindeutigen Gegensätzen oder Unterschieden zwischen diesen zwei Klassen von Systemen suchten.

Augenscheinlich genügte nun die genannte Beziehung zur Kristallisierbarkeit der Stoffe im ungelösten Zustand nicht, um das verschiedene Diffusionsvermögen ihrer Lösungen sowie

---

<sup>1)</sup> Über die im Titel der Grahamschen Abhandlung zum Ausdruck gebrachten Erscheinungen der Dialyse siehe den entsprechenden Abschnitt dieses Buches (§ 65, b, 1).



noch eine ganze Reihe weiterer Eigentümlichkeiten, welche Graham speziell bei den Kolloiden fand, befriedigend aufzuklären. So war ihm z. B. bekannt, daß das „Äquivalentgewicht einer Kolloidsubstanz“ in der Regel sehr groß ist. „Gummi-säure z. B. läßt sich durch die Formel  $C_{12}H_{11}O_{11}$  ausdrücken, aber nach den kleinen Mengen Kalk und Kali zu urteilen, welche zur Neutralisation dieser Säure hinreichen, müssen die wahren Zahlen der Formel mehrmals größer sein. — Die Frage bietet sich als eine naheliegende von selbst dar, ob das Molekül einer Kolloidsubstanz nicht durch das Zusammen-treten einer Anzahl kleinerer kristalloider Moleküle gebildet sein möge, und ob die Grundlage des Kolloid-zustandes nicht in Wirklichkeit der zusammengesetzte Charakter des Moleküls sein möge (l. c. 70, 71). Eine ähnliche Auf-fassung des kolloiden Zustandes geht auch aus einer späteren Arbeit Grahams hervor, in welcher er sagt, „daß die kollo-ide Phasis einer Substanz das Resultat einer besonderen Anziehung und Anordnung der Moleküle ist“. <sup>1)</sup> Wie man sieht, sind diese Vorstellungen von den grundlegenden Eigen-schaften des kolloiden Zustandes noch ziemlich theoretischer und unbestimmter Natur.

Erwähnt sei fernerhin, daß aus den zitierten Arbeiten Gra-hams ein großer Teil der kolloidchemischen Nomenklatur stammt. Worte wie „Sol, Gel, Pektisation, Cämentation, Koagulation, Peptisation, Hydro-, Sulfo- usw. -Sol und Gel“ rühren entweder direkt von Graham her, oder aber sind von ihm zuerst bestimmten Erscheinungen zugeordnet worden. Auf die Bedeutung derselben wird an späteren Stellen dieses Buches eingegangen werden.

### § 3. Von Th. Graham bis C. Barus und E. A. Schneider (1862—1891).

Trotz der fundamental neuen Gedanken, welche in den Arbeiten Grahams enthalten sind, haben dieselben anschei-nend keinen besonders eindringlichen Einfluß auf seine Zeit-

---

<sup>1)</sup> Th. Graham, Poggend. Ann. 123, 532 (1864).

genossen ausgeübt. Dies gilt insbesondere für die allgemeineren Ideen über die prinzipiellen Eigentümlichkeiten und Bedingungen des kolloiden Zustandes, wie sie z. B. im Gegensatz zu den Eigenschaften kristalloider Lösungen auftreten. Mit wenigen Ausnahmen (zu nennen wäre etwa der russische Gelehrte J. Borschow)<sup>1)</sup> verzichteten die Kolloidforscher jener Zeit auf eine nähere Diskussion z. B. der „Verschiedenheiten der innersten Molekularstruktur“ (Graham), wie sie zwischen kolloiden und kristalloiden Systemen nach Graham bestehen sollen. Dagegen findet sich in dem bezeichneten Zeitraum eine nicht unbedeutende Zahl experimenteller Untersuchungen an kolloiden Stoffen, und zwar bewegen sich diese Arbeiten insbesondere in folgenden Richtungen.

1. Darstellung kolloider Lösungen; die Fällungsregel von H. Schulze. Vor allen Dingen wurde eine große Anzahl verschiedener anorganischer und organischer Verbindungen auf den verschiedensten Wegen in kolloidem Zustande hergestellt. Es sei z. B. erinnert an die große Zahl sog. „synthetischer“ Kolloide, welche E. Grimaux (1884) aus organischen und anorganischen Verbindungen darstellte, ferner an die Entdeckung der kolloiden Metallsulfide „in wässriger Lösung“ durch Hans Schulze (1882), L. T. Wright (1883), W. Spring (1883), E. Prost (1887), C. Winssinger (1888) usw., an die Darstellung kolloider Elemente z. B. des Schwefels, Goldes und vor allen Dingen des Silbers in vielen allotropischen Formen (M. Carey-Lea 1887, A. J. Prange 1890, W. Muthmann 1887, E. A. Schneider 1890<sup>2)</sup> usw.), ferner an die Untersuchungen über kolloide Hydroxyde (Graham, Grimaux, J. M. van Bemmelen von 1888 an, E. A. Schneider) usw. Diese vielfach außerordentlich interessanten Untersuchungen förderten eine große Anzahl wichtiger Einzelheiten zutage; von allgemeineren kolloidchemischen Gesetzen, die etwa bis

---

<sup>1)</sup> J. Borschow, Koll.-Zeitschr. 2, 244 (Referat): Journ. ruß. physik.-chem. Ges. 1, 194 (1869).

<sup>2)</sup> Siehe die neuere zusammenfassende Darstellung in Carey Lea-Lüppo-Cramer: Kolloides Silber und die Photohaloide. Dresden 1908.

zum Jahre 1885 aufgefunden wurden, ist indessen nur die von H. Schulze 1882 entdeckte und nach ihm benannte Fällungsregel der Elektrolyte, welche die fällende Kraft derselben mit ihrer Wertigkeit verband, zu nennen. (Näheres über diese Regel siehe Kap. 21).

2. Osmotischer Druck der Kolloide. Nach der Entdeckung der Gefrier- und Siedepunktmethode zur Bestimmung des Molekulargewichtes gelöster Substanzen durch Raoult (1882, 1884) wurden auch kolloide Stoffe auf ihr Molekulargewicht hin untersucht, in der Hoffnung, die schon von Graham gezogenen Schlüsse auf einen sehr großen Wert dieser Eigenschaft mittelst der eleganten neuen Methoden zu verifizieren. Solche Messungen wurden von H. T. Brown und G. H. Morris (1889), E. Paternò (1889), J. H. Gladstone und W. Hibbert (1889), H. E. Armstrong (1889), A. Sabanejew (1890) u. a. ausgeführt, mit dem allgemeinen Resultat, daß den kolloid gelösten Stoffen ein außerordentlich großes Molekulargewicht zukommen muß, falls die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen nicht auf die schwer vermeidbaren kristalloiden Verunreinigungen zurückzuführen sind.

3. Adsorptionserscheinungen; physikalische Eigenschaften der Eiweißkörper. Sodann begannen zu Ende des angegebenen Zeitraums zwei Untersuchungsreihen, welche auch nur in geringem Maße den Einfluß Th. Grahams erkennen lassen. Interessant ist, daß diese Untersuchungen einerseits von agrikulturchemischen Fragen, andererseits von physiologischen Gesichtspunkten ausgingen. Unter den ersteren sind die eingehenden und umfangreichen Arbeiten von J. M. van Bemmelen über die Erscheinungen der Adsorption von Flüssigkeiten, gelösten Stoffen und andern Kolloiden durch kolloide Systeme (siehe § 34 und § 20) gemeint, welche 1875 beginnen. Die andere Reihe ebenfalls außerordentlich wichtiger Untersuchungen besteht in den Forschungen von F. Hofmeister und seinen Schülern (von 1888 an)<sup>1)</sup> über die physi-

---

<sup>1)</sup> Die ersten Arbeiten erschienen unter dem Gesamttitel: Zur Lehre von der Wirkung der Salze im Arch. f. exper. Pharmak. 25



kalischen Eigenschaften der Eiweißkörper und über ihre Beziehungen zu kristalloid gelösten Stoffen spez. Elektrolyten. Es sei erwähnt, daß der letztere Forscher bei seinen Untersuchungen über den Quellungs Vorgang an Arbeiten älterer Forscher (Chevreul (1821), J. Liebig (1848), C. Ludwig (1849), R. Fick (1866), E. Wiedemann (1884) usw.) anknüpfen konnte. Indessen verdanken wir F. Hofmeister doch die ersten systematischen und quantitativen Untersuchungen auf diesem Gebiete und vor allen Dingen die Aufdeckung gewisser Regelmäßigkeiten im Einfluß der Salze auf eine große Klasse kolloider Lösungen, Regelmäßigkeiten, die als die „Ionenreihen“ von großer Wichtigkeit für die Kolloidchemie geworden sind.

4. Untersuchungen über Suspensionen, Brownsche Bewegung, elektrische Kataphorese und Adsorptionserscheinungen an festen Oberflächen. Endlich traten ungefähr gleichzeitig mit Grahams Arbeiten, z. T. aber auch schon viel früher Untersuchungen auf, die zunächst in keinerlei Zusammenhang mit den kolloidchemischen Erscheinungen zu stehen schienen, in der Folge jedoch von großer Wichtigkeit für die Theorie des kolloiden Zustandes geworden sind. Es sind dies die experimentellen Untersuchungen über das Aufschlämmen und Sedimentieren feinsten fester Pulver, über die Bewegungserscheinungen suspendierter Partikelchen unter normalen Verhältnissen sowie unter dem Einfluß des elektrischen Stromes (Brownsche Bewegung und Kataphorese) und über die Adsorptionserscheinungen an festen Stoffen mit großer Oberfläche.

a) Schon von Th. Scheerer ist 1851 gefunden worden, daß geringe Zusätze von Elektrolyten (Salzen, Säuren, Basen) ein Ausfallen aufgeschlämmter feiner Pulver bewirkten, und in der Folge sind von F. Schulze (1866), Ch. Schlössing

---

(1888), 27 (1890), 28 (1891) usw.; die späteren von Wo. Pauli (Pascheles), K. Spiro u. a. in Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. und in Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol.

(1870), C. Hilgard (1873), A. Mayer (1879), W. Ebell (1883), W. Brewer (1885), C. Barus (1886) u. a. diese und mit ihr zusammenhängende Erscheinungen eingehend studiert worden. Auf die außerordentlich wichtige Rolle, welche diese Vorgänge später in der Diskussion über die „Natur“ des kolloiden Zustandes gespielt haben, wird im nächsten Paragraphen einzugehen sein.

b) Die Bewegungserscheinungen kleiner fester und flüssiger Partikel in flüssigem (und gasförmigem) Medium wurden 1828 von dem Botaniker R. Brown entdeckt. In der Folge beschäftigten sich eine große Anzahl von Forschern mit diesen interessanten Erscheinungen; es seien angeführt Müncke (1829), J. Regnault (1857), Chr. Wiener (1863), S. Exner (1867), G. Cantoni (1867), J. B. Dancer (1869), W. S. Jevons (1870), A. E. Nägeli (1879), L. J. Bodaszewsky (1881), G. Gouy (1889), W. Ramsay (1892) usw.<sup>1)</sup>. Eine befriedigende Theorie dieser Erscheinungen hat sich bis zum Jahre 1891 nicht ergeben. — Den ältesten Untersuchungen über die Bewegungen suspendierter Partikelchen unter dem Einfluß des elektrischen Stroms ging die Entdeckung der elektrischen Endosmose, d. h. der Bewegung von Flüssigkeiten in kapillaren Systemen bei elektrischer Durchleitung, durch Reuss (1809), G. Wiedemann (1852) und G. Quincke (1861) zuvor. Die Umkehrung dieser Erscheinung, die Fortbewegung kleiner fester Partikel im elektrischen Felde, war ebenfalls schon Reuss bekannt. Ausführlicher wurden diese Erscheinungen studiert durch Jürgensen (1860), G. Quincke (1861), E. Reitlinger und J. Kraus (1862), W. Holtz (1876) u. a.

c) Endlich sei noch auf die Untersuchungen über die Adsorptionserscheinungen an festen Oberflächen (im Unterschied zu den schon erwähnten entsprechenden Vorgängen in kolloiden Systemen, wie sie J. M. van Bemmelen anstellte) hingewiesen. Diese Erscheinungen erhielten ihren Namen von

---

<sup>1)</sup> Siehe das ausführliche Literaturverzeichnis in The Svedberg: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen, Nova Acta. R. Soc. Scient. Upsaliensis. Ser. IV. 2, N. 1. 1908.



E. Dubois-Reymond, waren aber z. T. schon Ende des 18. Jahrhunderts entdeckt und im Laufe des 19. Jahrhunderts in ziemlich stetiger, wenn auch langsamer Weise eingehender studiert worden. Bekanntlich<sup>1)</sup> findet durch viele feste Körper und speziell durch solche mit einer großen Oberflächenentwicklung eine Verdichtung von Gasen und Flüssigkeiten sowie in Lösungen eine Konzentrationsänderung statt, und zwar in der Regel eine Konzentrationserhöhung, verbunden mit einem Festhalten des gelösten Stoffes. Die ersten eingehenderen Untersuchungen über die Adsorption der Gase stammen von A. Saussure (1814); weitere Arbeiten über diesen Gegenstand wurden u. a. von Hunter (von 1863 an) und insbesondere von P. Chappuis (1861) mit Kohle als Adsorbens, von G. Magnus (1853), P. Chappuis (1879), H. Kayser (1881), R. Bunsen (1883) mit Glas als Adsorbens angestellt. Die Adsorption von Flüssigkeiten durch feste Oberflächen, wie sie z. B. bei der Benutzung poröser Körper oder feiner fester Pulver besonders deutlich zutage tritt, wurde studiert von Pouillet (1822), Wilhelmy (von 1863 an), W. Röntgen (1878), P. Volkmann (1880), Junck, Meißner u. a. Die Adsorptionserscheinungen in Lösungen wurden endlich entdeckt von Lowitz im Jahre 1791 und in der Folge vielfach untersucht u. a. von Payen (1822), Graham (1830), Weppen (von 1845 an), Filhol (1852), G. Quincke (1877), Thoulet (von 1884 an), Gerstmann (1886) etc. Eine in gewissen Beziehungen besondere Klasse von Adsorptionserscheinungen sind endlich die Adsorptionswirkungen des Filtrierpapiers, wie sie von Schönbein (1861) entdeckt, in der Folge besonders von F. Goppelsroeder (von 1861 an) eingehend studiert worden sind. Zu allgemeineren und speziell quantitativen Gesetzen hatten die genannten Untersuchungen bis zum Jahre 1890 nicht geführt. Erst Wilh. Ostwald wies in seinem Lehrbuch (2. Aufl. I, 1096, 1890) auf Grund unveröffentlichter

---

<sup>1)</sup> Siehe die ausführliche Behandlung der älteren Literatur über Adsorptionserscheinungen in Wilh. Ostwald: Lehrb. d. allg. Chemie 2. Aufl. I, 1084 und II, 3.

Versuche darauf hin, daß streng quantitative Gesetzmäßigkeiten bez. der Adsorption gelöster Stoffe bestehen, und legte damit den Grund zu einer rationellen Behandlung dieser in der heutigen Kolloidchemie im Vordergrund des Interesses stehenden Erscheinungen. —

Wie aus dieser Aufzählung der wichtigsten Fortschritte der Kolloidchemie bis zum Jahre 1891 hervorgeht, findet sich in den Arbeiten kaum etwas über die Frage nach den prinzipiellen Eigentümlichkeiten des kolloiden Zustandes, was wesentlich über die Ansichten von Graham hinausging oder dieselben modifizierte. Im Gegensatz hierzu kann als Kennzeichen der nächsten Periode ein ausgesprochenes Hervortreten des Interesses an diesen theoretischen Fragen angégeben werden. Man kann nicht sagen, daß die Zahl der rein experimentellen Arbeiten in dieser Zeit abnimmt; wohl aber treten die lebhaften Diskussionen über die „Natur“ des kolloiden Zustandes deutlich in den Vordergrund.

---

## Zweites Kapitel:

### Von C. Barus und E. A. Schneider bis zur Erfindung der Ultramikroskopie (1891—1903).

#### § 4. Die Entwicklung der Lehre von der Heterogenität kolloider Systeme.

1. Die Untersuchungen von C. Barus und E. A. Schneider und von H. Picton und S. E. Linder. Ein neuer, für die Theorie des kolloiden Zustandes in der Folge ungemein wichtiger Gesichtspunkt wurde 1891 von C. Barus und E. A. Schneider<sup>1)</sup> ausführlich experimentell und theoretisch untersucht. Diese Autoren bemühten sich, mit möglichster Strenge experimentell nachzuweisen, daß in kolloider Lösung befindliche Stoffe (z. B. das kolloide Silber von Carey Lea) nicht allotropische Molekülarten oder Molekülaggregate sind, wie dies z. B. von Graham angenommen wurde, sondern daß sie äußerst fein zerteilte „mechanische“ Partikelchen des normalen Stoffes darstellen und somit außerordentlich eng verwandt mit den Suspensionen feinsten fester Pulver sind. Es muß hervorgehoben werden, daß auch diese Ansicht schon früher gelegentlich ausgesprochen worden war. So versuchte schon B. J. Richter<sup>2)</sup> (1802) für den speziellen Fall des kolloiden Goldes mit aller Ausführlichkeit nachzuweisen, daß dasselbe sich im gewöhnlichen „regulinischen“, nur sehr fein verteilten Zustande befindet. Allerdings ist diese Arbeit ohne jeden nachweisbaren

---

<sup>1)</sup> C. Barus und E. A. Schneider, Z. physik. Chem. 8, 278 (1891).

<sup>2)</sup> B. J. Richter, siehe Wilh. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 4, 5 (1909).



Einfluß auf die spätere Kolloidforschung geblieben. Sodann vertraten von etwas allgemeineren Gesichtspunkten aus W. Ebell<sup>1)</sup> sowie Wilh. Ostwald in der ersten Auflage seines Lehrbuchs (1, 527, 1887) eine entsprechende Auffassung, und auch Paternò (1889) schloß sich derselben im allgemeinen an. Indessen ist die zitierte Arbeit von Barus und Schneider außer der von Richter die erste, welche versucht, auf experimentellem Wege ausführlich den Beweis für die Richtigkeit dieses Gedankens zu erbringen. Dies und besonders der Umstand, daß sich im Anschluß an sie eine außerordentlich lebhaft und für die Geschichte der Kolloidchemie denkwürdige Diskussion entspann, rechtfertigt die Datierung einer neuen Periode der Kolloidchemie mit ihrem Erscheinen.

Barus und Schneider untersuchten kolloide Silberlösungen in bezug auf ihre elektrische Leitfähigkeit, ihr optisches Verhalten, ferner bez. der Analogie zwischen der Sedimentation (Koagulation) des kolloiden Silbers und den früher (siehe § 2, Abschn. 2) studierten Ausfällungserscheinungen aufgeschlämmter fester Partikelchen. „Im Zusammenhang aller Tatsachen glauben wir schließen zu dürfen, daß der Ansicht, das kolloidale Silber bestehe aus äußerst fein zerteilten Partikelchen normalen Silbers, welche infolge der Zähigkeit des Lösungsmittels dauernd schwebend erhalten werden, keine der beobachteten Eigenschaften der kolloidalen Lösungen zuwiderspricht. Insofern nun zwingende Gründe zur Annahme eines allotropischen Moleküls kaum vorliegen, ist es einfacher, bei dem normalen Molekül stehen zu bleiben. Gleiches gilt für die kolloidalen Lösungen überhaupt.“

Diese Ansicht über die Natur des kolloiden Zustandes fand nun sofort heftigen Widerspruch. Ungefähr zur selben Zeit (1892—1897) waren H. Picton und S. E. Linder mit eingehenden Untersuchungen über die Eigenschaften kolloider Arsentrisulfidlösungen beschäftigt, welche in der Folge außerordentlich wichtige Resultate zeitigten. Diese Forscher wandten sich energisch gegen die Ansicht, daß die kolloiden Lösungen

---

<sup>1)</sup> W. Ebell, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 16, 2429 (1883).

„nur“ Suspensionen (mere suspensions) feinsten Partikelchen seien, indem sie jedenfalls der Meinung waren, daß eine so einfache Auffassung die den reinen Chemikern damals noch sehr ungeläufigen komplizierten Eigenschaften der Kolloide unmöglich erklären könne. Sie schlossen sich vielmehr der Graham'schen Ansicht an, daß es sich bei kolloiden Lösungen um allotrope Formen (Molekülaggregate) handle, erweiterten jedoch diese Ansicht insofern, als sie die Existenz stetiger Übergänge zwischen echten und kolloiden Lösungen (true solutions and pseudosolutions) betonten und, was noch wichtiger erscheint, an der Hand einer Serie von Arsentrisulfidlösungen demonstrierten. Es ist nicht ganz verständlich, warum diese ganz hervorragenden Kolloidforscher sich andererseits dagegen sträubten, die von Barus und Schneider hervorgehobenen engen Beziehungen zwischen kolloiden Lösungen und Aufschlämmungen feiner Partikelchen anzuerkennen, namentlich da sie selbst das stetige Auftreten derartiger „echter“ Suspensionen beobachteten.

2. Lösungs- und Suspensionstheorie der Kolloide. Dieser ersten Diskussion über die „Lösungstheorie“ und „Suspensionstheorie“ des kolloiden Zustandes folgten bald weitere. Als Vertreter der Ansicht, daß kolloide Lösungen „echte“ Lösungen nur von außerordentlich großem Molekulargewicht sind, seien genannt außer Graham, H. Schulze, Grimaux, H. Picton und Linder: G. Bruni und N. Pappadà (1900), G. Wyrouboff (von 1901 an), P. D. Zacharias (von 1901 an), D. Konowalow (1903) und vor allen Dingen R. Zsigmondy (von 1898 bis ca. 1903). Auf der andern Seite vertraten nach Barus und Schneider den Suspensionscharakter des kolloiden Zustandes besonders erfolgreich G. Bredig (von 1898 an), K. Stoeckl und L. Vanino (1899), A. Coehn (1900) usw. Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß die Vertreter der Auffassung, nach welcher zwischen groben Suspensionen und kolloiden Lösungen eine prinzipielle Verwandtschaft besteht, stets bereit waren, die Existenz von Übergängen zwischen diesen beiden Systemarten und weiterhin zwischen kolloiden und kristalloiden Lösungen anzuerkennen. Es ist vielleicht von Inter-



esse anzuführen, daß diese letzteren Forscher fast sämtlich Physiker oder Physikochemiker waren. Auf der andern Seite finden sich die Bestrebungen, Gegensätze und Unterschiede zwischen kolloiden Lösungen und Suspensionen und kristalloiden Lösungen im Anschluß an Graham aufzufinden, vorwiegend bei den Kolloidforschern, welche von rein chemischem Gesichtspunkte an die Frage herangetreten waren. Allerdings sei noch hinzugefügt, daß schon sehr frühzeitig Männer wie B. J. Richter, Berzelius und Faraday typische kolloide Lösungen ohne weiteres als Suspensionen bezeichnet und diese Auffassung z. T. durch sehr scharfsinnige Gründe gestützt hatten.<sup>1)</sup>

Allmählich nahm nun die strittige Frage einen allgemeineren Charakter an insofern als der Begriff der „Heterogenität“ der in Betracht kommenden Systeme in den Vordergrund gestellt wurde. Auf der einen Seite wiesen die Vertreter der Suspensionstheorie darauf hin, daß sich die kolloiden Lösungen in optischer, elektrischer, thermischer usw. Beziehung wie mikroskopisch nachweisbar heterogene Systeme (Suspensionen und Emulsionen) verhielten. In interessanter Weise brachten nun aber die Vertreter der Lösungstheorie, ferner aber auch Forscher, welche eine vermittelnde Stellung einnahmen, z. B. W. Spring (von 1898 an) und C. A. Lobry de Bruyn (von 1900 an) den Nachweis, daß auch Lösungen, welche man keineswegs zu den Kolloiden zu rechnen gewöhnt war, ebenfalls z. B. Erscheinungen optischer Heterogenität wenn auch in schwächerem Maße zeigten. Wennschon sich hieraus wiederum das Vorhandensein stetiger Übergänge zwischen kolloiden und kristalloiden Lösungen ergab, so konnten die Vertreter der Auffassung, daß ein kolloid gelöster Stoff in besonderer Molekularform vorhanden ist, diese Tatsache ebensogut in ihrem Sinne deuten, wie die Vertreter der Suspensionstheorie sie als Beweis für die Heterogenität auch dieser Systeme ansehen konnten. Man bemerkt etwa vom Jahre 1901 an ein Abflauen der Diskussion,

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. die Arbeit von B. J. Richter in Wilh. Ostwald: Zur Geschichte des kolloiden Goldes. Koll.-Zeitschr. 4, 5 (1909).

augenscheinlich darum, weil mit der zunehmenden Zahl von Übergangserscheinungen zwischen allen 3 Systemklassen (kolloiden, kristalloiden Lösungen und groben Suspensionen) eine Deutung der mittleren Klasse in fast gleichguter Weise sowohl von der einen als auch von der andern Seite aus erfolgen konnte.

3. Sieg der Suspensionstheorie auf Grund der ultramikroskopischen Untersuchungen. Einen gewissen Abschluß erhielt nun diese Diskussion durch die wichtige Entdeckung der Ultramikroskopie (1903), welche die Kolloidforschung H. Siedentopf und R. Zsigmondy verdankt. Es gelang mittelst dieser Methode die einzelnen Teilchen in vielen kolloiden Lösungen, deren Existenz bisher nur auf indirektem Wege erschlossen werden konnte, dem Auge sichtbar zu machen, und damit die Heterogenität der meisten kolloiden Systeme mit aller wünschenswerten Sinnfälligkeit zu demonstrieren. Neben dem Nachweis dieser optischen Auflösbarkeit vieler und typischer kolloider Lösungen vermochten die genannten Autoren aber auch die Größe der fein verteilten Partikelchen mit beträchtlicher Annäherung zu bestimmen, wie dies schon z. B. von Barus und Schneider unter Zugrundelegung der Sedimentierungsgeschwindigkeit versucht worden war. Des weiteren zeigte Zsigmondy aber, daß sich Serien kolloider Lösungen auffinden resp. auch herstellen lassen, deren Endglieder einerseits mikroskopisch auflösbare Suspensionen, andererseits „Zerteilungen“ von einem so hohen Grade waren, daß auch ultramikroskopisch eine Differenzierung der einzelnen Teilchen nicht mehr möglich war, und die Systeme sich also wie kristalloide oder echte Lösungen verhielten. Es ist interessant, daß gerade einer der eifrigsten Vertreter der „Lösungstheorie“, Zsigmondy, einer der Entdecker dieser außerordentlich wichtigen und in ihrer Anwendbarkeit bei weitem noch nicht erschöpften Methode zum Nachweis der Heterogenität kolloid gelöster Stoffe war. Seine Untersuchungen legten den Schlußstein zu einer Auffassung des kolloiden Zustandes, welche heute von der überwiegenden Mehrzahl der Kolloidforscher geteilt wird, und deren Grundgedanke in folgenden zwei Sätzen



ausgedrückt werden kann: Kolloide Systeme sind heterogener d. h. mehrphasiger Natur. Es existieren stetige Übergänge einerseits zwischen kolloiden und kristalloiden Systemen, andererseits zwischen kolloiden und grob heterogenen Systemen wie z. B. Suspensionen. Als Forscher, welche vielleicht am frühesten diese Ansicht in mehr oder weniger vollständiger Form vertreten haben, sind zu nennen Wilh. Ostwald, van Bemmelen, W. Spring, Lobry de Bruyn und G. Bredig. In dem vollen hier gegebenen Umfang sind diese beiden Sätze allerdings erst in neuester Zeit zum sicheren Bestande unserer kolloidchemischen Erkenntnis geworden.

4. Weitere Kolloidtheorien. Schließlich sei noch auf eine Anzahl von Theorien „des kolloiden Zustandes“ hingewiesen, die ebenfalls in dem genannten Zeitraum entstanden und als Beweis für das allseitige theoretische Interesse jener Zeit dienen können. Die meisten von ihnen unterscheiden sich von den besprochenen beiden Theorien einerseits durch ihren viel mehr hypothetischen Charakter, andererseits dadurch, daß sie nicht imstande waren, einen tieferen und nachhaltigeren Einfluß auf die theoretische Kolloidchemie auszuüben. Solche „Theorien der Kolloide“ sind z. B. diejenigen von F. Krafft und seinen Schülern (von 1896 an), von S. Posternak (1901) und von D. Konowalow (1903). Krafft suchte das „Wesen des kolloiden Zustandes“ in „ringförmigen, geschlossenen Bewegungen der gelösten Moleküle usw.“, Posternak schrieb einer hypothetischen Volumelastizität der kolloiden Partikelchen die Hauptrolle zu, und Konowalow endlich erblickte in dem schwer zu vermeidenden Vorhandensein von Staubpartikelchen eine Erklärung insbesondere der optischen Eigentümlichkeiten kolloider Lösungen, welche er im übrigen als „echte“, d. h. molekulare Lösungen ansah. Auch die Auffassungen von G. Quincke (ungefähr von 1901 an) und P. D. Zacharias (1901) haben eher Widerspruch als Aufnahme seitens der anderen und späteren Kolloidforscher erfahren, namentlich, da die ihnen zugrunde liegenden experimentellen Erfahrungen zweifellos nicht bei allen Arten kolloider Systeme



zu beobachten sind, so daß diesen Theoremen jedenfalls der Anspruch abgeht, allgemeine Auffassungen des kolloiden Zustandes darzustellen.

### § 5. Die Entwicklung der speziellen Kolloidchemie.

Neben diesen wichtigen Untersuchungen über die prinzipiellen Eigenschaften des kolloiden Zustandes treten insbesondere Arbeiten über die Koagulationsvorgänge durch Elektrolyte und die mit ihnen zusammenhängenden elektrischen Erscheinungen, ferner solche über die Eigenschaften der Gallerten in dem genannten Zeitraum in den Vordergrund des Interesses. Sodann finden wir außer diesen auch für unsere theoretische Auffassung des kolloiden Zustandes außerordentlich fruchtbaren Untersuchungen eine Weiterausbildung der Darstellungsmethoden kolloider Stoffe, zum Teil auf Grund fundamental neuer Prinzipien. Schließlich fallen in diese Zeit auch die Anfänge einer quantitativen und theoretischen Bearbeitung der Adsorptionsvorgänge und zwar speziell der Adsorption in Lösungen.

#### 1. Koagulationserscheinungen und -theorien.

*a) Experimentelle Untersuchungen über Koagulationsvorgänge.* Von experimentellen Untersuchungen über die Koagulationserscheinungen sind zunächst zu nennen die vielfachen Bestätigungen und Erweiterungen der Schulzeschen Regel über die Abhängigkeit der fällenden Wirkung der Elektrolyte von der Wertigkeit des fällenden Ions. Derartige Bestätigungen, allerdings aber auch gewisse Ausnahmen wurden gefunden von E. Prost (1887), H. Picton und S. E. Linder (1892), W. Spring (1900), W. B. Hardy (1899), H. Freundlich (1903) u. a. Von W. B. Hardy und Whetham (1899) erhielt die Schulzesche Regel sogar eine rechnerische Form, deren theoretische Grundlagen sich allerdings in der Folge als nicht ganz einwandfrei erwiesen. Sodann aber wurde der Einblick in die Dynamik der Elektrolytfällung wesentlich vertieft durch eine von Hardy (1900) aufgefundene Gesetzmäßigkeit, welche seither als die „Hardysche Regel“ in der Kolloidchemie bezeichnet wird. Schon durch ältere Untersuchungen (siehe § 3,

Abschn. 4, a) war bekannt, daß suspendierte Teilchen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes Bewegungserscheinungen („Kataphoresis“) zeigten. Von H. Picton und S. E. Linder (1892), F. Roeber (1896), A. Coehn (1897), A. Lottermoser und E. von Meyer (1897), R. Zsigmondy (1898), K. Stoeckl und L. Vanino (1899), W. B. Hardy (1899) usw. wurde nun ein ganz entsprechendes Verhalten auch bei kolloiden Lösungen wiedergefunden. Es ergab sich dabei, daß verschiedene Kolloide in verschiedenen Richtungen des Stromes wanderten, so daß man von einem verschiedenen Ladungssinn der Kolloide sprechen konnte. Hardy fand nun, daß anodische Kolloide vorwiegend nur durch Kationen, kathodische Kolloide dagegen vorwiegend nur durch Anionen gefällt wurden. Die gleichgeladenen Ionen übten nur einen untergeordneten Einfluß aus. Eine Erweiterung erfuhr dieses außerordentlich wichtige Gesetz bei der Berücksichtigung der gegenseitigen Fällung von Kolloiden, eine Erscheinung, die schon H. Picton und S. E. Linder (1897) bekannt war und späterhin von H. Freundlich (1903), Neisser und U. Friedemann (1903), V. Henri, Lalou, A. Mayer und Stodel (1903) sowie besonders von W. Biltz (1904) eingehender studiert wurde. Auch hier fällten sich meist nur entgegengesetzt geladene Kolloide vollständig aus. Die allgemeinste Fassung der Hardyschen Regel wäre also die, daß „entgegengesetzt geladene Lösungsbestandteile einander ausfällen können.“<sup>1)</sup> Sodann wiederholte und erweiterte W. B. Hardy Beobachtungen, die z. T. schon von H. Picton und S. E. Linder (1895) gemacht worden waren, nach welchen bei der Elektrolytfällung stets ein Teil der fällenden Ionen von dem Koagulum mit niedergerissen wurde. W. B. Hardy fand nun, daß das durch Elektrolytfällung entstandene Koagulum im allgemeinen<sup>2)</sup> keine Ladung mehr aufwies resp. „isoelektrisch“ war, und Whitney und Ober (1902) zeigten ferner,

---

<sup>1)</sup> Siehe R. Höber, Physik. Chem. d. Zelle. 2. Aufl. Leipzig (1906), 223.

<sup>2)</sup> Über Versuche, die zeigen, daß die Koagulation keineswegs immer im „isoelektrischen Punkt“ stattfindet, siehe Kap. 21.



daß in einigen Fällen die mitgerissenen Ionenmengen im Niederschlag im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte enthalten waren, eine Tatsache, die offenbar mit der von Hardy gefundenen Neutralisierung der Kolloidladung in vollem Einklang steht. Weiterhin aber zeigte Hardy, daß durch Zusatz eines Überschusses desjenigen Lösungsbestandteiles, welcher die Ausflockung und Neutralisierung bewirkt hatte, der Niederschlag oft wieder in Lösung gebracht werden kann, wobei das Kolloid nun eine Ladung erhält, die entgegengesetzt zu seiner früheren war. Aus diesen wichtigen und merkwürdigen Ergebnissen geht zweifellos ein außerordentlich enger Zusammenhang zwischen der Elektrolytfällung und elektrischen Erscheinungen hervor, und in der Tat sind von Hardy, G. Bredig, J. Billitzer u. a. die entsprechenden Konsequenzen in vollem Maße gezogen worden (siehe diesen Paragraphen, Abschn. 2, *b*). — Endlich wurde auch von Wo. Pauli und W. B. Hardy die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß die Fällungsvorgänge bei manchen Kolloiden und Koagulatoren umkehrbarer Natur waren, d. h. daß bei Herstellung der ursprünglichen Bedingungen z. B. durch Entfernen oder Verdünnen der koagulierenden Elektrolyten das Kolloid wieder in Lösung ging, während dies bei anderen Kolloiden und Koagulationsbedingungen nicht der Fall war. In nicht ganz zweckmäßiger Weise (siehe S. 28) nannte Hardy Systeme der ersten Art reversible, die der zweiten irreversible Kolloide.

Die bisher mitgeteilten experimentellen Untersuchungen wurden in der Hauptsache an Metallsulfiden, Hydroxyden, kolloiden Lösungen elementarer Metalle usw. angestellt. Resultate, welche in allen wesentlichen Zügen identisch mit den besprochenen waren, ergaben sich nun aber auch beim Studium der Elektrolytwirkung auf echte Suspensionen wie Aufschlämungen von Ton, Kaolin, Mastix usw. In der Tat haben umgekehrt die entsprechenden Beobachtungen an echten Suspensionen, wie sie von C. Barus (1878, 1889), W. Spring (1887, 1896), G. Bodländer (1893) u. a. angestellt wurden, zweifellos in hohem Grade auf die Fragestellung beim Studium der Elektrolytwirkung auf die genannten Kolloide eingewirkt. (Über



die Rolle derselben für die Theorie des kolloiden Zustandes siehe diesen Paragraphen, Abschn. 2, *b*).

Weiterhin aber wurden gleichzeitig Fällungserscheinungen anderer Art näher studiert, und zwar die Koagulationsvorgänge, wie sie z. B. typisch an der großen Klasse der Eiweißkörper beobachtet werden können. So wurden von F. Hofmeister (1891) und vor allen Dingen von Wo. Pauli (von 1899 an) und ihren Schülern eingehend die Fällungswirkungen der neutralen Alkalisalze untersucht, mit dem allgemeinen Resultat, daß es sich hier um additive, ev. sogar antagonistische Wirkungen von Kationen und Anionen handelt, falls man die Fällungsreaktionen am genuinen, schwach basischen bis neutralen Eiweiß ausführt. Dies Verhalten stand also im Gegensatz zu den Elektrolytfällungen der Metallsulfide usw., bei welchen der Ladungssinn des Kolloids eine ausschlaggebende Wirksamkeit des entgegengesetzt geladenen Ions bestimmte. Auch sonst ergaben sich eine ganze Reihe von Unterschieden im Verhalten der Neutralsalzwirkungen auf beiderlei Klassen kolloider Lösungen. So sind zur Neutralsalzfällung der Eiweißkörper viel größere Salzkonzentrationen nötig als bei der Fällung der Metallsulfide und echten Suspensionen. Die Fällungen sind bei Eiweißstoffen reversibel, nicht bei den letzteren kolloiden Systemen. Endlich fand Wo. Pauli bei der Eiweißfällung Salze, welche nicht nur überhaupt keine Fällungswirkung besaßen, sondern im Gegenteil die Fällung durch andere Salze hemmten, ein Verhalten, welches ebenfalls bei den Salzwirkungen auf Metallsulfide nicht zu beobachten ist. Aus diesen Beobachtungen mußte zunächst gefolgert werden, daß jedenfalls bei den Neutralsalzfällungen genuiner Eiweißkörper elektrische Erscheinungen nicht eine Hauptrolle spielen können. Wohl aber ergab sich andererseits eine auffällige Parallele mit den Erscheinungen der Löslichkeitserniedrigung von Gasen und „kristalloid“ gelösten Stoffen, wie z. B. aus der identischen Reihenfolge der Anionen- und Kationenwirkung, der Existenz löslichkeitserhöhender und -erniedrigender Salze usw. hervorging. In der Tat hat sich in der Folge diese Parallelisierung nach vielen Richtungen hin als begründet erwiesen.

Sodann aber wurde von W. B. Hardy (1900), S. Posternak (1901) und Wo. Pauli (1903) gefunden, daß durch Zusatz kleiner Säure- und Alkalimengen das vorher auch im elektrischen Strome indifferente Eiweiß eine ausgesprochene positive oder negative Ladung erhalten kann und sich dann weitgehend verhält wie z. B. ein kolloides Metallsulfid. Es findet sodann ein Hervortreten der Fällungswirkung der entgegengesetzt geladenen Ionen, eine allgemeine Herabsetzung der zur Fällung nötigen Konzentrationen usw. statt. Infolge des Umstandes, daß die Eiweißstoffe sowohl positiv als auch negativ geladen werden können, müßte man entsprechend der Reaktion der kolloiden Lösung eine Umkehr der Reihenfolge, welche die Fällungswirkung der Ionen darstellt, erwarten. In der Tat konnte dies auch von S. Posternak, W. B. Hardy usw. beobachtet werden. —

Neben den Fällungswirkungen der Elektrolyte wurden, wenschon nicht in gleich ausgedehntem Maße, auch die koagulierenden Wirkungen von Nichtelektrolyten studiert. In der Literatur jener Zeit (und merkwürdigerweise auch noch in neuesten Werken) findet man häufig die Behauptung, daß Nichtelektrolyte keine koagulierende Wirkung auf kolloide Lösungen besitzen. Schon damals lagen aber Untersuchungen vor, aus denen das Gegenteil dieser Auffassung hervorgeht. So zeigte O. Lehmann (1894), daß kolloide Farbstofflösungen und Suspensionen wie z. B. chinesische Tusche durch Alkohole, im besonderen durch ihre höheren Homologa ausgefällt wurden, und K. Spiro (1903) untersuchte ausführlich die in ihren Grunderscheinungen schon längst bekannten Eiweißfällungen durch Alkohole, aber auch durch Azeton usw. Es ergab sich gleichzeitig, daß auch anorganische Kolloide, wie z. B. Eisenhydroxydsol durch höhere Alkohole ausgeflockt werden konnten. Neben diesen Koagulationen durch gelöste Nichtelektrolyte waren aber seit langer Zeit Koagulationsvorgänge spez. von Eiweißkörpern durch Berührung ihrer Lösungen mit den Oberflächen von Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern, welche in nicht gelöster Form gegenwärtig sind, bekannt. Es sind dies die Begleit- oder Folgeerscheinungen der schon oben besproche-



nen Konzentrationserhöhungen an Oberflächen oder der Adsorptionserscheinungen (siehe § 24, sowie später Kap. 20). So weiß man seit langem<sup>1)</sup>, daß viele Eiweißlösungen an ihrer Oberfläche den gelösten Stoff in Form feiner fester Häutchen ausscheiden. W. Ramsden (1894, 1903, 1904) zeigte nun, daß durch Vergrößerung dieser Fläche Lösung-Luft, wie sie eben durch kräftiges Schütteln hervorgebracht wird, eine fast vollkommene Ausscheidung des gelösten Kolloids erfolgen kann. Ähnliches gilt für das Ausschütteln von Kolloiden mit nicht mischbaren Flüssigkeiten oder mit Kohlepulver, Bariumsulfat usw. Auch bei diesen Koagulationserscheinungen spielen in vielen Fällen elektrische Vorgänge keine oder doch nur eine sehr untergeordnete Rolle.

Schließlich sei noch erwähnt, daß O. Bütschli (von 1892 an), J. M. van Bemmelen (1898), W. B. Hardy (1899), G. Quincke (1902) und K. Spiro (1903) außerordentlich wichtige Beobachtungen über die Bildungsart und Beschaffenheit der Niederschläge anstellten, die bei der Koagulation von Eiweißlösungen, aber auch von Kieselsäure und ähnlichen Stoffen auftreten. O. Bütschli zeigte unter anderem, daß diese auf die mannigfaltigste Art erzeugten Niederschläge unter dem Mikroskop sich fast stets als zweiphasig erwiesen. Die eigenartige Anordnung dieser Phasen zu Tröpfchen oder Lamellen mit Kugeloberflächen, welche Bütschli als „Wabenstruktur“ bezeichnete, wies darauf hin, daß wenigstens die Anfangsstadien der Koagulation in der Entmischung zweier Flüssigkeiten mit freier Oberflächenspannung bestehen. Diese fundamentalen Beobachtungen wurden von den angeführten späteren Autoren bestätigt und erweitert. So konnte W. B. Hardy bei mikroskopischer Untersuchung geeigneter Systeme während ihrer Koagulation direkt das Auftreten von Tröpfchen, sowie ihr Verschmelzen zu Netzen, Wabenwänden usw. beobachten. K. Spiro endlich zeigte, daß unter gewissen Umständen ein so weitgehendes Verschmelzen dieser Tröpfchen

---

<sup>1)</sup> Siehe die ausführliche Darstellung der älteren Literatur in der neueren Arbeit von W. V. Metcalf, Z. f. physik. Chem. 52, 1 (1905).



eintreten kann, daß die Koagulation derartiger Lösungen in der Bildung zweier Flüssigkeitsschichten erfolgt. Diese eigenartigen und wichtigen Beobachtungen weisen auf ganz besondere Eigenschaften kolloider Systeme von der Art der Eiweißlösungen oder der Kieselsäure hin, und in der Tat haben in neuerer Zeit diese und damit zusammenhängende Erscheinungen zu allgemeineren Schlußfolgerungen geführt.

*b) Theorien der Koagulationserscheinungen.* Die Koagulationsvorgänge in kolloiden Lösungen haben so auffallende Eigenschaften und sind im Vergleich zu dem Verhalten kristalloider Lösungen so charakteristisch für kolloide Systeme, daß es begreiflich erscheint, wenn nach dem Bekanntwerden ihrer experimentellen Einzelheiten gleichzeitig mit der Diskussion über die „Natur“ des kolloiden Zustandes auch eine große Zahl sog. „Koagulationstheorien“ aufgestellt und verteidigt wurde. Das Interesse an der Theorie der Koagulationsvorgänge war ein so lebhaftes, daß man diesen Abschnitt in der Geschichte der Kolloidchemie vielleicht mit Recht als die „Periode der Koagulationstheorien“ bezeichnen könnte. Es ist interessant zu beobachten, daß die Deutungen dieser Klasse von Kolloiderscheinungen in den meisten Fällen von ihren Autoren verallgemeinert wurden zu einer ganzen „Theorie der Kolloide“ überhaupt, resp. daß diesen Forschern eine Erklärung der Koagulationsvorgänge gleichbedeutend erschien mit einer Deutung sämtlicher Eigenschaften kolloider Systeme. Diese zweifellos nicht ganz gerechtfertigte Hervorhebung einer Klasse von Kolloiderscheinungen führte sogar zu einer Systematik kolloider Systeme, indem dieselben entsprechend dem größeren oder kleineren Reversibilitätsgrade ihrer Koagulationsvorgänge eingeteilt wurden. (Hardy, Zsigmondy.) Daß eine solche Einteilung nicht als zweckmäßig angesehen werden kann, geht aus der schon damals bekannten Tatsache hervor, daß je nach dem koagulierenden Zusatz ein und dasselbe System sowohl reversibel als auch irreversibel koagulierte werden kann. Von den einzelnen „Koagulationstheorien“ der Kolloide seien folgende als die wichtigsten angeführt.

*I. Die chemische Koagulationstheorie.* Als älteste Koagulationstheorie ist die an Graham anschließende Auffassung zu nennen, nach der die Koagulationsvorgänge chemische Veränderungen des kolloid gelösten Stoffes sind, wobei der physikalische Vorgang der Trennung des Kolloids von seinem Lösungsmittel oder die Niederschlagsbildung vollkommen sekundärer Natur ist. Als Vertreter dieser Theorie sind zu nennen: Grimaux, H. Schulze, Zsigmondy (in seinen ersten Arbeiten), Wyruboff und seine Schüler, M. Hanriot usw.

*II. Die elektrokapillare Koagulationstheorie.* Diese von W. B. Hardy und G. Bredig aufgestellte Theorie sieht die Koagulationsvorgänge als kapillarelektische Vorgänge an, und zwar auf Grund der Beobachtung von Hardy (1900), daß Kolloide im „isoelektrischen“ Punkt, d. h. beim Verschwinden der elektrischen Potentialdifferenz zwischen Kolloid und Lösungsmittel, besonders instabil sind. Da die Oberflächenspannung zunimmt mit abnehmender Potentialdifferenz, besteht im isoelektrischen Punkt die größte Oberflächenspannung zwischen Kolloid und Lösungsmittel, d. h. die größte Tendenz des ersteren sich zusammenzuballen.

*III. Weitere elektrische Koagulationstheorien.* Eine Modifikation der vorigen Theorie ist die Auffassung von H. Freundlich (1903), nach welcher Diffusionsvorgänge, z. B. solche der fällenden Ionen, eine wesentliche Rolle bei den kapillarelektischen Vorgängen in kolloiden Systemen spielen. Freundlich gelangt zu dieser Ansicht auf Grund von Beobachtungen, welche ergaben, daß die fällende Wirkung der Elektrolyte nicht durch die Verschiebung eines statischen Gleichgewichtes (z. B. einer Potentialdifferenz), sondern nur durch einen „zeitlich ablaufenden“ Vorgang erklärbar ist. Eine weitere elektrische Koagulationstheorie ist sodann die „Kondensationstheorie“ von J. Billitzer (von 1902 an), nach welcher die fällenden Ionen als Kondensationskerne für die Kolloidteilchen wirken, d. h. dieselben elektrostatisch anziehen und zu größeren Komplexen vereinigen, welche ausfallen. J. Billitzer wurde zur Aufstellung dieser neuen Theorie durch Versuche bewogen,



die ergaben, daß bei der Elektrolytkoagulation keineswegs die Hardy-Bredigsche Ansicht der Koinzidenz von „isoelektrischem Punkt“ und maximaler Instabilität in allen Fällen zutrifft. Er fand vielmehr, daß die Ladung eines Sols weitgehend verändert werden konnte, ohne daß Koagulation eintrat, sowie daß zuweilen sogar bei einer Vergrößerung der Ladung eine Koagulation erfolgte. Diesen neuen Tatsachen suchte Billitzer durch theoretische Vorstellungen, in denen die elektrostatische Anziehung zwischen Teilchen und Ionen die Hauptrolle spielt, gerecht zu werden.

IV. *Die Theorie der Koagulation durch Löslichkeitserniedrigung.* Von F. Hofmeister, O. Nasse (1888), J. M. van Bemmelen und K. Spiro (1903) wurde auf die Analogie hingewiesen, die zwischen den Koagulationsvorgängen speziell der Eiweißkörper und anorganischer „gallertiger“ Stoffe und den „Aussalzerscheinungen“ kristalloider Stoffe durch Löslichkeitserniedrigung beim Zusatz größerer Mengen eines dritten löslichen Stoffes bestehen. Nasse führte diese Wirkungen auf die „wasseranziehende Kraft“, Hofmeister auf die verschiedene „mechanische Affinität“ (Wilh. Ostwald) zurück, und van Bemmelen und besonders Spiro zeigten, daß auch die „Verteilungsgesetze“, wie sie beim Aussalzen „echter“ Lösungen beobachtet worden waren, sich mit Erfolg auf die genannten Koagulationsvorgänge anwenden ließen.

V. *Die „Luftblasen“-Theorie von J. Stark (1899).* Nach dieser Koagulationstheorie sollten die Luftbläschen, die durch Volumkontraktion beim Vermischen von kolloiden Lösungen mit Salzlösungen häufig auftreten, für die Koagulationsvorgänge verantwortlich sein. Obschon diese Theorie, wie aus den oben besprochenen Versuchen von W. Ramsden in einigen Fällen zweifellos zu Recht besteht, ist ihre Verallgemeinerung zu einer Theorie aller Kolloidfällungen, wie z. B. von G. Bredig (1903) gezeigt wurde, nicht berechtigt.

Weitere Koagulationstheorien wurden von G. Quincke, P. D. Zacharias, S. Posternak u. a. im Anschluß an ihre speziellen Vorstellungen über die Natur des kolloiden Zustandes entwickelt. —



Zusammenfassend kann man von den meisten dieser Koagulationstheorien sagen, daß zwar jede einzelne von ihnen eine bestimmte Gruppe von Kolloidfällungen mehr oder weniger befriedigend zu deuten vermochte, daß sie aber umgekehrt fast alle den Fehler hatten, sämtliche Koagulationserscheinungen auf ein einziges Prinzip zurückführen zu wollen. Dieser gemeinsame Irrtum hat augenscheinlich die Entstehung der lebhaften Diskussionen für und wider diese Theorien veranlaßt oder ermöglicht. Erst in neuerer Zeit wurde mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß die experimentellen Untersuchungen über die Koagulationsvorgänge augenscheinlich die Annahme einer ganzen Anzahl koordinierter Koagulationsprinzipien nötig machen<sup>1)</sup>.

## § 6. Die Entwicklung der speziellen Kolloidchemie: Fortsetzung.

### 2. Eigenschaften der Gallerten.

a) *Struktur der Gallerten.* Die Ausgangspunkte für eine nähere Untersuchung der Eigenschaften der Gallerten waren durchgängig biologischer oder physiologischer Natur. Verfolgen wir zunächst die Entwicklung unserer Kenntnisse von dem Komplex optischer und räumlicher Beziehungen, den man in der Folge als Struktur der Gallerten bezeichnet hat, so beginnt diese Entwicklung mit den klassischen Untersuchungen des Zoologen O. Bütschli (von 1892 an). Dieser Forscher erweiterte die beim mikroskopischen Studium organischer Präparate gewonnenen Beobachtungen in überaus bemerkenswerter Weise, insofern als er neben organismischen Gallerten, wie sie etwa als Plasma der Muskelzellen usw. auftreten, nach und nach auch anorganische Gallerten, sowie schließlich auch anorganische Gebilde von ähnlicher Beschaffenheit in den Kreis seiner Untersuchungen zog. Ja, in sehr bemerkenswerter Weise studierte Bütschli auch künstlich dargestellte Gebilde, welche die nur unter den stärksten Vergrößerungen sichtbaren Strukturverhältnisse der Gallerten im Groben nachahmten und

---

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 340 (1907).

deren Eigenschaften offenbar von wesentlichem Interesse für die Deutung der feineren Strukturen waren. Das erste Werk, in dem Bütschli zusammenfassend seine Beobachtungen und Schlüsse über die Struktur der Gallerten und verwandter Systeme niederlegte, ein Buch, das zu den klassischen Werken der Kolloidchemie gerechnet werden muß, hieß: Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma. Versuche und Beobachtungen zur Lösung der Frage nach den physikalischen Bedingungen der Lebenserscheinungen (Leipzig 1892). In der Folge hat Bütschli mehrfach seine Beobachtungen erweitert und ihre Resultate publiziert, so vor allen Dingen in seinen „Untersuchungen über Strukturen“, Leipzig 1898, 411 Folioseiten nebst einem Atlas von mustergültigen Mikrophotographien.

Als das Hauptresultat dieser schwierigen Untersuchungen ergab sich, daß alle Gallerten organischer wie anorganischer Natur und organismischen wie anorganismischen Ursprungs heterogene, nämlich zweiphasige Systeme sind. Die geometrische Anordnung der Phasen war dabei eine sehr charakteristische, insofern als sich immer die Phasen in Gestalt von Minimal- oder Kapillarflächen berührten. Je nach den Umständen fanden sich Tröpfchen oder aus Tröpfchen zusammengeflossene Netze, Maschen oder Waben. Allerdings konnte der Nachweis dieser, wie wir heute sagen würden, emulsoiden Struktur nur in manchen Fällen direkt erbracht werden und zwar darum, weil, wie Bütschli überzeugend nachwies, die Brechungskoeffizienten beider Phasen vielfach so ähnlich waren, daß die optischen Bedingungen für ein mikroskopisches Bild fehlten. So mußte Bütschli vielfach entweder die eine flüssige Phase, die wir heute „Dispersionsmittel“ nennen würden, durch eine stärker resp. schwächer brechende Flüssigkeit (Xylol, Benzol usw.) ersetzen, oder aber eine Konzentrationsverschiebung und entsprechende Vergrößerung des Brechungsunterschiedes dadurch herstellen, daß er die Gallerten mit schwachen sog. koagulierenden Zusätzen behandelte. Man hat gelegentlich auf Grund dieser Schwierigkeiten die Zweiphasigkeit von Gallerten im „undifferenzierten“ Zustande an-



gezweifelt. Auf die Gründe, welche indessen die Unrichtigkeit dieser Auffassung ergeben, wird im speziellen Teile dieses Buches eingegangen werden.

In der Folge sind diese Bütschlischen Untersuchungen von W. B. Hardy (von 1899 an) und G. Quincke (besonders von 1901 an) wieder aufgenommen, bestätigt und erweitert worden. Besonders W. B. Hardy, der mit physikalisch-chemischen Anschauungen an das Studium dieser Probleme herantrat, förderte die begriffliche Analyse der Gallerten dadurch, daß er direkt unter dem Mikroskop an geeigneten Systemen die tropfige Entmischung nachwies, die zum Entstehen einer Gallerte unerläßlich ist. In systematischer Weise zeigte Hardy den Einfluß der Konzentration und chemischer Zusätze auf die Struktur der entstehenden Gallerten. Er wiederholte auch die schon von Bütschli angestellten Auspreßversuche und unternahm es, auf quantitativem Wege die gegenseitigen Beziehungen der beiden flüssigen Phasen zu charakterisieren. G. Quinckes Arbeiten endlich enthalten eine große Fülle wertvoller Einzelbeobachtungen, deren Deutung und Verallgemeinerung nur durch gewisse hypothetische Gedankengänge des Verfassers, in denen eine unsichtbare ölarartige Flüssigkeitsschicht eine Hauptrolle spielt, erschwert wird.

Es ist von Interesse, daß schon vor den Untersuchungen Bütschlis, Hardys und Quinckes, die die emulsoide Struktur der Gallerten sicherstellten, J. M. van Bemmelen (von 1888 an, ferner besonders 1898) auf Grund von Beobachtungen, die im folgenden Abschnitt besprochen werden sollen, theoretisch die heterogene Struktur der Gallerten postulierte.

*b) Quellung und Wasseradsorption der Gele.* In ganz analoger Weise wie das Bedürfnis nach einer eingehenderen Analyse der Protoplasmastrukturen und das Fehlen geeigneter anwendbarer physikalisch-chemischer Untersuchungen den Zoologen Bütschli zu den erwähnten Arbeiten veranlaßte, gaben auch physiologische resp. medizinische Gesichtspunkte den Ausgangspunkt für das nähere Studium anderer physikalisch-chemischer Eigenschaften der Gallerten. Schon frühzeitig wurde von den Botanikern Nägeli und Schwendener (von 1858



an)<sup>1)</sup> sowie von den Physiologen C. Ludwig (1849, 1858)<sup>2)</sup> und R. Fick (1866) die Wichtigkeit der Quellungsvorgänge der Gallerten für die Analyse biologischer Vorgänge erkannt; namentlich von Ludwig wurde die Kenntnis der Quellungsvorgänge nicht nur nach ihrer theoretischen, sondern auch nach ihrer experimentellen Seite gefördert. Vielleicht die wesentlichsten Fortschritte auf diesem Gebiete verdankt indessen die Kolloidchemie dem Physiologen F. Hofmeister (von 1890 an) und seinen Schülern Wo. Pauli (Pascheles) und K. Spiro. Hofmeister stellte seine Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf des Quellungsvorganges, über den Einfluß von Salzen auf die Quellungserscheinungen, über die Aufnahme gelöster Körper bei der Quellung usw. in der Absicht an, Material für eine physikalisch-chemische Analyse der Resorptionserscheinungen sowie der abführenden und diuretischen Wirkung der Salze zu gewinnen. Auch in diesem Fall hat die selbsttätige Ausführung physikalisch-chemischer Untersuchungen über Themata, die der damaligen reinen physikalischen Chemie fremd waren, nicht nur für die speziellen angewandten Probleme reiche Früchte getragen, sondern auch umgekehrt der reinen physikalischen Chemie ihr fundamental neue Erscheinungsgebiete erschlossen. — Neben den Quellungserscheinungen wurden speziell von Wo. Pauli (von 1895 an) und P. von Schroeder (1903) auch die verwandten Vorgänge der Gelatinierung ausführlich untersucht. Sodann sei darauf hingewiesen, daß durch O. Bütschli (1896) die mehr oder weniger hypothetischen Anschauungen der früheren Forscher über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung auf eine gesündere experimentelle Basis gestellt wurden. — Eine thermodynamische Berechnung der Quellungserscheinungen versuchte endlich H. Rodewald (1897). Die diesen Rechnungen zugrunde liegenden Messungen wurden teils von ihm selbst an Stärke

---

<sup>1)</sup> Nägeli und Schwendener, Das Mikroskop, 2. Aufl. (1877), 532.

<sup>2)</sup> C. Ludwig, Zeitschr. f. rationelle Medizin von Henle und Pfeufer (1849), 8, 15; Lehrb. d. Physiol. d. Menschen (1858), 1, 72.

ausgeführt, teils stammten sie aus den älteren Untersuchungen von E. Wiedemann und C. Lüdeking (1885).

Schließlich fällt in den genannten Zeitabschnitt die Mehrzahl der fundamentalen Arbeiten von J. M. van Bemmelen, die sich auch auf allgemeinere physikalisch-chemische Eigenschaften namentlich anorganischer Gallerten und verwandter Gebilde beziehen. So untersuchte dieser Forscher eingehend an der Hand von Dampfspannungsmessungen die Natur der Wasserbindung vieler anorganischer sog. „amorpher“ Stoffe mit dem wichtigen Resultat, daß das Wasserbindungsvermögen nicht oder nur mit Einschränkung eine chemische Hydratation sein kann, da die Entwässerung vieler amorpher „Hydrate“ innerhalb großer Gebiete durchaus stetig vor sich geht. Weiter enthalten die Arbeiten von van Bemmelen Untersuchungen über die eigentümlichen optischen und Volumeigenschaften anorganischer Gallerten beim Quellen und Entquellen, über die merkwürdigen Verschiedenheiten des Quellungsganges beim Wässern und Entwässern sowie über die hiermit zusammenhängenden Erscheinungen der Hysteresis. Vor allen Dingen aber stellte van Bemmelen ein reiches Versuchsmaterial über die Erscheinungen der „Absorption“ (Adsorption) bei Gelen zusammen, wobei er sowohl die Bindung sog. „echt“ gelöster Stoffe als auch die gegenseitigen Bindungen von Kolloiden sowie von kolloiden und grob dispersen Systemen (z. B. Ackerböden) berücksichtigte. Als wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen kann vielleicht der Begriff der „Adsorptionsverbindungen“, d. h. der Verbindungen in nicht stöchiometrischen Verhältnissen bezeichnet werden.

### 3. Darstellungsmethoden kolloider Lösungen.

Die Zahl der bekannten kolloiden Systeme nahm im Verlaufe der Entwicklung der Kolloidchemie beträchtlich zu. Th. Graham sah bekanntlich die Fähigkeit eines Stoffes, in kolloidem Zustande zu erscheinen, als weitgehend spezifisch für die betreffenden chemischen Individuen an, namentlich da zu seiner Zeit die Mehrzahl der bekannten Stoffe entweder nur in kolloidem oder nur in kristalloidem Zustande bekannt waren.



Mit der Zeit wurde indessen bei präparativen und analytischen Untersuchungen einerseits eine immer größere Verbreitung des kolloiden Zustandes, andererseits aber auch die künstliche Kristallisierbarkeit typischer Kolloide, wie die der Eiweißstoffe (F. Hofmeister, 1889) nachgewiesen. An die schon erwähnten Untersuchungen von Carey Lea u. a. schlossen sich die Arbeiten von E. A. Schneider (1890), H. Schiff (1892), R. Zsigmondy (1898), A. Lottermoser (1898), F. Küsspert (1902), C. Paal (1902), W. Biltz (1902), A. Gutbier (1902), M. Hanriot (1903), J. C. Blake (1903) usw. Diese Untersuchungen förderten eine Fülle neuer Stoffe und Stoffklassen in kolloidem Zustande zutage.

Der wesentlichste Fortschritt, welchen diese Untersuchungen ergaben, ist das Auffinden allgemeinerer Methoden zur Darstellung ganzer Gruppen von Stoffen in kolloidem Zustande. In den älteren präparativen Untersuchungen mußte meist für jeden Stoff ein spezielles Darstellungsverfahren ausgearbeitet werden; E. A. Schneider und C. Paal zeigten dagegen, daß sich fast beliebige Stoffe in kolloidem Zustande nämlich als „Organosole“ darstellen lassen, falls man die Entstehungsreaktionen der betreffenden Stoffe in hochmolekularen organischen Flüssigkeiten oder in Gegenwart geringer Mengen von Eiweißstoffen usw. (sog. „Schutzkörper“) vor sich gehen ließ. Auch die Untersuchungen des genialen C. A. Lobry de Bruyn (1900) über Reaktionen in gelatinösen Medien und in hochkonzentrierten Zuckerlösungen zeitigten ähnliche allgemeinere Resultate. Sodann aber fällt in diese Zeit die Auffindung eines ganz neuen Prinzips zur Darstellung kolloider Lösungen, die Entdeckung der elektrischen Kolloidsynthese durch G. Bredig (1898). Die Konsequenzen, die sich aus den Untersuchungen dieses letzteren Forschers ergaben, reichen weit über die Bedeutung einer neuen Darstellungsmethode kolloider Systeme hinaus.

Schließlich publizierte zu Ende dieses Zeitabschnittes F. G. Donnan (von 1900 an) einige wichtige vorwiegend theoretische Untersuchungen über die kapillarthoretischen Bedingungen, unter welchen eine freiwillige Zerteilung von Stoffen bis zu



Partikeln von der Größe der kolloiden Teilchen stattfinden kann. Als fundamental neues Moment führte dieser Forscher, einer Anregung von J. H. van't Hoff folgend, den Begriff der negativen Oberflächenspannung zur Erklärung der kolloiden Zerteilungsvorgänge ein. Obgleich diese Arbeiten von F. G. Donnan zweifellos sehr wichtige und neue Gesichtspunkte sowohl für die Analyse des allgemeinen Mechanismus der Entstehung und Darstellung kolloider Lösungen als auch für die allgemeine Theorie des kolloiden Zustandes ergaben, haben sie in der Folge keinen entsprechenden Einfluß auf die Kolloidchemie ausgeübt, vielleicht darum, weil der Verfasser sich wesentlich mit der mathematischen Formulierung seiner Gedankengänge begnügte.

#### 4. Adsorptionserscheinungen in Lösungen.

Ein weiteres Gebiet, das in dem genannten Zeitraum seine nähere experimentelle und quantitative Begründung fand, ist das Gebiet der Adsorptionserscheinungen, wie sie besonders feste Stoffe von großer Oberflächenentwicklung in Lösungen zeigen. Die ersten quantitativen Beobachtungen über diese schon 1791 von Lowitz entdeckten Erscheinungen stellte Wilh. Ostwald (1890) an. In der Folge veröffentlichten G. C. Schmidt (1894), F. W. Küster (1894), G. von Georgievics (1895), J. R. Appleyard und J. Walker (1896) usw.<sup>1)</sup> weitere quantitative Untersuchungen. Von G. C. Schmidt und F. W. Küster wurde auch zum ersten Male die charakteristische Exponentialformel, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration der Lösung darstellt, aufgefunden. Schließlich wies S. Lagergren im Jahre 1900 auch auf die merkwürdigen Erscheinungen der sog. „negativen“ Adsorption gelöster Stoffe hin.

#### 5. Weitere Messungen des osmotischen Druckes kolloider Lösungen.

Mit den angeführten Untersuchungen sind die Gedankenreihen und kolloidchemischen Probleme jenes Zeitabschnittes

---

<sup>1)</sup> Siehe die historische Darstellung in Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 3, 2, 217 (1905).

natürlich noch nicht erschöpft. Eine ganze Reihe weiterer speziellerer Fragen, die zum Teil noch aus der ersten Periode der Kolloidchemie übernommen wurden, erhielten weitere Förderung. So wurde z. B. das Problem des osmotischen Druckes kolloider Lösungen an der Hand neuer Messungen erörtert von: A. Sabanejew und N. Alexandrow (1891), H. Picton und S. E. Linder (1892), C. E. Linebarger (1892), W. Meyer (1897), St. Bugarsky und L. Liebermann (1898), H. Friedenthal (1899), A. Lottermoser (1901) u. a. Es entspann sich eine lebhafte Diskussion über die Eindeutigkeit dieser Messungen, da die minimalen beobachteten osmotischen Drucke von einigen Autoren nicht als „Eigendrucke“ der kolloiden Lösungen, sondern vielmehr als die Wirkungen der schwer zu vermeidenden Verunreinigungen auffaßten. G. Bredig (1901) wies sodann darauf hin, daß man auf Grund der molekularkinetischen Auffassung des osmotischen Druckes den kolloiden Lösungen „pseudoosmotische“ Eigenschaften zuschreiben könne, die durch die in Brownscher Bewegung befindlichen kolloiden Teilchen hervorgerufen werden. Eine eindeutige Lösung, allerdings zugleich auch eine gewisse Verschiebung hat dieses Problem erst in neuester Zeit gefunden (siehe § 39).

---

### Drittes Kapitel:

## **Die neueren Fortschritte der Kolloidchemie (von 1903 bis zur Gegenwart).**

### § 7. Vorbemerkungen.

Innerhalb der letzten sechs Jahre hat nun die Kolloidchemie in jeder Beziehung eine außerordentliche Entwicklung durchgemacht. Das Interesse an kolloidchemischen Forschungen ist in diesem Zeitraum in seltener Weise gestiegen und allgemein geworden. Nicht nur die Vertreter der eigentlichen Mutterwissenschaft, der physikalischen Chemie, begannen sich mehr mit kolloidchemischen Fragen zu beschäftigen, sondern vor allen Dingen auch auf den verschiedenartigsten angewandten Wissenschaftsgebieten voran der Biologie und Physiologie, aber auch der Agrikulturchemie, der Mineralogie sowie endlich auf den mannigfaltigen Gebieten der Kolloidindustrien (Kautschuk-, Färberei-, Gerberei-, Zellstoff-, Seifen- usw. Chemie) entstand ein lebhaftes Interesse an der Kolloidchemie. In allen möglichen, anscheinend ganz heterogenen Zeitschriften finden wir Erörterungen kolloidchemischer Probleme und überall Hinweise auf die große Wichtigkeit dieser Fragen. Seit dem Jahre 1903 enthalten auch die referierenden Zeitschriften (Beibl. der Ann. der Physik, Chem. Zentralblatt usw.) spezielle Rubriken für „Kolloide“ resp. eine entsprechende eingehendere Berücksichtigung dieses Gebietes. Ja die größte wissenschaftliche Gesellschaft Deutschlands, die Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, widmete im Jahre 1906 eine ihrer Hauptsitzungen der Kolloidchemie und ließ von berufenen Forschern die wichtigsten bisherigen Ergebnisse einem größeren wissenschaftlichen Publikum vortragen. Desgleichen wurden auf der



Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (Bunsengesellschaft) im Frühjahr 1907 mehrere Sitzungen ausgefüllt nur von Vorträgen über kolloidchemische Themata, und vor allen Dingen von einer außerordentlichen lebhaften Diskussion über diese Probleme.

Wie die Anfänge der Kolloidchemie es waren, so ist auch die neuste Entwicklung derselben eine durchaus internationale gewesen. Von deutschen Forschern, deren Arbeiten ganz oder vorwiegend in diesen Zeitraum fallen, seien genannt: H. Aron, H. Bechhold, J. Billitzer, W. Biltz, G. Bredig, F. Cornu, R. Ditmar, C. Doelter, J. Donau, P. Ehrenberg, F. Emslander, H. Freundlich, F. Goldschmidt, F. Goppelsroeder, A. Gutbier, R. O. Herzog, D. Holde, R. Höber, E. Jordis, V. Kohlschütter, O. Kröhnke, K. Landsteiner, R. E. Liesegang, A. Lottermoser, Lüppo-Cramer, B. M. Margosches, L. Michaelis, A. Müller, C. Neuberg, Wo. Ostwald, K. Paal, Wo. Pauli, V. Pöschl, G. Quincke, L. Rhumbler, P. Rohland, H. Schade, C. G. Schwalbe, H. Siedentopf, K. Spiro, E. Stiasny, L. Vanino, E. Wedekind, H. Wislicenus, L. Wöhler, H. Zangger, R. Zsigmondy und viele andere; von englischen Autoren: N. H. Alcock, W. M. Bayliss, F. G. Donnan, G. Dreyer, A. Findlay, W. B. Hardy, J. H. Johnston, G. Mann, H. R. Procter, W. Ramsden, W. Reid, D. Spence; von Amerikanern: B. H. Buxton, Frank K. Cameron, L. J. Henderson, R. S. Lillie, J. Loeb, A. P. Matthews, T. B. Robertson, W. R. Whitney; von französischen Autoren: A. Cotton, J. Duclaux jr., E. Fouard, Z. Gatin-Gruszevska, V. Henri, E. Justin-Mueller, G. Malfitano, A. Meyer, H. Mouton, L. Pelet, J. Perrin, B. Szilard; von italienischen: M. Ascoli, G. Bruni, F. Bottazzi, G. Galeotti, N. Pappadà, A. Ricevuto, O. Scarpa, L. Zoja; von russischen: A. Cholodny, A. Dumanski, S. J. Levites, A. Sabanejew, W. Sadikow, P. P. von Weimarn; von belgischen Forschern: J. M. van Bemmelen, W. Spring; von australischen: W. Osborne, W. M. Sutherland; von schwedischen: The Svedberg; von griechischen: P. D. Zacharias usw. usw.

Vielleicht demonstriert diese notwendigerweise noch unvollständige Aufzählung von Kolloidforschern der Gegenwart am allerdeutlichsten das intensive Wachstum und die Verbreitung des Interesses an kolloidchemischen Fragen.

Naturgemäß muß eine Darstellung der Forschungsergebnisse der letzten Jahre im Rahmen eines geschichtlichen Kapitels noch kürzer und summarischer abgefaßt werden als die Schilderung früherer Perioden der Kolloidchemie. Dies macht nicht nur die außerordentliche Fülle der neueren kolloidchemischen Arbeiten, sondern vor allen auch der Umstand nötig, daß natürlich viele der in den letzten Jahren unternommenen Untersuchungen sich noch in vollem Flusse befinden.

## § 8. Die neueren Fortschritte der allgemeinen Kolloidchemie.

### 1. Entwicklung und Charakteristik der kapillarchemischen, allgemein physikalisch-chemischen und „rein“ chemischen Auffassung der Kolloidchemie.

*a) Die allgemeinsten Resultate der Kolloidchemie.* Als das allgemeinste und auf breitester experimenteller Grundlage gewonnene Resultat der Kolloidchemie bis etwa zum Jahre 1903 wurde oben die Erkenntnis der Heterogenität kolloider Systeme bezeichnet. Zum wenigsten die typischen Vertreter kolloider Lösungen lassen auf optischem, elektrischem oder einem anderen Wege ihre Zusammensetzung aus wenigstens zwei Phasen erkennen. Dabei führen Übergangserscheinungen sowohl zu gröberen heterogenen Systemen als auch zu Systemen hin, deren Heterogenität nicht ohne weiteres nachweisbar ist. Auch die Forschungen der letzten Jahre haben nur zur Festigung dieser Erkenntnis beigetragen, und es gibt wohl heute keinen Kolloidforscher, der dies allgemeinste Resultat der Kolloidchemie anzweifelt. Es ist nun von Interesse festzustellen, daß trotzdem verschiedene Forscher dieser Erkenntnis eine sehr verschiedene Wichtigkeit für die allgemeinen Fragen der Kolloidchemie zugestanden haben.

*b) Die kapillarchemische Auffassung der Kolloidchemie.*



Die eine Gruppe von Forschern, besonders von solchen, die von physikalischen und physikalisch-chemischen Gesichtspunkten an kolloidchemische Fragen herangetreten waren, sah in der Heterogenität und besonders in dem Grade dieser Heterogenität das entscheidende Charakteristikum kolloider Lösungen. Diese Forscher zogen dabei weniger die Kleinheit eines einzelnen der kolloiden Teilchen als vielmehr die ungeheure Oberflächenentwicklung der ganzen kolloiden Phase, namentlich in Rücksicht auf das relativ kleine Volum in Betracht. Forscher, die vielleicht in extremster Weise auf die große Oberflächenentwicklung sowie auf die Konsequenzen hinwiesen, welche sich aus den Eigentümlichkeiten der Oberflächenenergien für diese Systeme ergeben, sind z. B. Wilh. Ostwald (1899), G. Bredig (1901), H. Freundlich (1906) und Wo. Ostwald (1907). Der letztere versuchte durch Einführung des Begriffs der spezifischen Oberfläche (1903) eine in erster Annäherung quantitative Bestimmung der Oberflächenentwicklung zu ermöglichen. Wie sich aus dem II. Teile dieses Buches sowie aus § 9 ergeben wird, räumte Wo. Ostwald dem Begriff der Heterogenität eine derartig wichtige Stellung im Rahmen der allgemeinen Kolloidchemie ein, daß er ihn umgekehrt als Ausgangspunkt für eine deduktive Systematik der kolloiden Lösungen benutzte und die sogenannten „Zustandsänderungen“ kolloider Systeme als Änderungen von Art und Grad dieser Heterogenität charakterisierte. Als das Ziel dieser Forschungsrichtung kann das Bestreben aufgefaßt werden, alle Kolloiderscheinungen als Folgen einerseits der Heterogenität resp. der großen „inneren“ Oberflächenentwicklung, andererseits als Wirkungen der Oberflächenenergien und ihrer Beziehungen zu anderen Energiearten zu deuten. Denn es läßt sich von vornherein annehmen, daß in derartigen Gebilden sich die Wirkungen der in den Oberflächen sitzenden Kräfte zu ungewöhnlichen Beträgen summieren und hierdurch die Eigentümlichkeiten des kolloiden Zustandes in weitgehendem Maße charakterisieren werden. Entsprechend dieser Auffassung ist auch das vorliegende Buch abgefaßt worden. Eine nähere Erörterung der allgemeineren Beziehungen zwischen Oberflächen-



energien und Systemen von der Art z. B. der kolloiden Lösungen gibt Teil II: Allgemeine Kolloidchemie. — Man kann diese Forschungsrichtung mit einem von H. Freundlich eingeführten Namen als die „kapillarchemische“ Auffassung der Kolloiderscheinungen bezeichnen.

c) *Die allgemein physikalisch-chemische Auffassung der Kolloidchemie.* Es muß darauf hingewiesen werden, daß auch noch viele andere, ja vielleicht die Mehrzahl aller Kolloidforscher auf die Wichtigkeit gerade dieser physikalisch-chemischen Merkmale für die Charakteristik der Kolloide hinwiesen, wenn schon dieselben nicht in so radikaler Weise wie die im vorigen Abschnitt genannten Autoren die Eigentümlichkeiten der Oberflächenenergien in den Mittelpunkt ihrer Betrachtungen stellten. Vielmehr wurden diese Forscher auf stetigen, vorwiegend experimentellen Wegen dazu geführt, die Charakteristik der Kolloiderscheinungen nicht in „chemischen“ Eigentümlichkeiten wie „Kondensationen, allotropischen Molekülmodifikationen“ oder kinetischen Spezialitäten wie „Rotationen der Moleküle in geschlossenen ringförmigen oder elliptischen Bahnen usw.“ zu suchen, sondern in den physikalisch-chemischen Merkmalen, welche den Begriff der Heterogenität ausmachen. Vor allem trug die zunehmende Erkenntnis der ganz allgemeinen Verbreitung des kolloiden Zustandes, wie eine solche durch das Auffinden sehr weitgehend anwendbarer Darstellungsmethoden erwiesen würde, dazu bei, die in den älteren Arbeiten noch vorherrschende enge Verknüpfung des kolloiden Zustandes mit der spezifischen chemischen Zusammensetzung der Stoffe aufzugeben. So konnte P. P. von Weimarn (1906) den in der Tat außerordentlich weitgehend experimentell gestützten Satz aussprechen, daß der kolloide Zustand ein allgemein möglicher Zustand der Materie, d. h. aller Stoffe sei. Während man früher vorwiegend von den Eigenschaften kolloider Stoffe sprach, treten in der Neuzeit mehr und mehr die Diskussionen über die Eigenschaften des kolloiden Zustandes der Stoffe in den Vordergrund. Während die ältere Kolloidchemie sich auf die Beschreibung einer gewissen Gruppe von sonderbaren Stoffen beschränkte, die in ähn-

licher Weise wie heute etwa die flüssigen Kristalle oder radioaktiven Körper relativ vereinzelt auftraten, entwickelte sich erst in neuster Zeit die Erkenntnis, daß die Kolloidchemie nicht die Lehre von den kolloiden Stoffen, sondern vielmehr die Lehre vom kolloiden Zustand der Stoffe sei. Mit dieser Erkenntnis wurde aber die Kolloidchemie als ein Zweig der physikalischen Chemie gekennzeichnet, dessen Charakter vollkommen analog ist dem einer andern Wissenschaft, die ebenfalls die Eigentümlichkeiten eines sehr allgemein verbreiteten Zustandes der Stoffe zum Gegenstand hat, nämlich der sog. „chemischen Kristallographie“. Man kann sagen, daß eine ähnliche Anschauung wie die hier vorgetragene sich aus den Arbeiten wohl der meisten heutigen Kolloidforscher ableiten läßt. — Im Gegensatz zu der im vorigen Abschnitt charakterisierten kapillar-chemischen Behandlungsweise der Kolloidphänomene wollen wir diese etwas weniger spezialisierte Forschungsrichtung als die allgemeine physikalisch-chemische Auffassung der Kolloiderscheinungen bezeichnen.

d) *Die „rein“ chemische Auffassung der Kolloidchemie.* Schließlich existiert noch eine dritte Gruppe von Forschern, deren Behandlung kolloidchemischer Fragen sie als „reine“ Chemiker kennzeichnet, Forscher, welche der auf so vielseitigen Wegen erworbenen Erkenntnis von der eigenartigen Heterogenität kolloider Systeme eine nur ganz untergeordnete Bedeutung für die Charakteristik der letzteren zumessen. Obgleich diese Autoren natürlich nicht die Existenz der Heterogenität kolloider Systeme in Abrede stellen, vermögen sie doch aus dieser Erkenntnis keinerlei „wesentliche“, d. h. die Eigenschaften kolloider Systeme charakterisierende Folgerungen zu ziehen. Vielmehr sehen sie in ganz spezifischen, z. T. vollkommen neuartigen und hypothetischen chemischen Eigentümlichkeiten des kolloiden Stoffes, wie z. B. in „Kondensationen, Komplexbildungen usw.“, den Schlüssel zum Verständnis der kolloiden Eigenschaften. Sie stellen z. B. die Möglichkeit einer stabilen Zerteilung eines reinen Stoffes in einem flüssigen Medium in Abrede. Die Koagulationsvorgänge sind nach ihnen chemische Veränderungen der kolloiden Phase, unter Umständen begleitet



von elektrochemischen Neutralisationserscheinungen. Ja, für diese Forscher erscheint es nicht nur selbstverständlich, daß die von den Reaktionen in echten Lösungen oder Gasen abgeleiteten Gesetze ohne weiteres auch auf heterogene Systeme von der Art der Kolloide anwendbar sind, sondern sie tadeln das Hervorheben der Heterogenität und die quam maxime versuchte Zurückführung der Kolloiderscheinungen auf Oberflächenwirkungen mit strengen Worten als „unphilosophisch“. Im Gegenteil bemühen sie sich, z. T. außerordentlich komplizierte chemische Reaktionsschemata „für“ die Vorgänge der Koagulation, Peptisation, der Adsorption usw. aufzustellen. Sie sind der „Überzeugung, daß es sich bei der Wirkung der Salze auf die Kolloide um rein chemische Vorgänge handelt“ usw. — Wie schon früher (S. 29) erwähnt, traten derartige „rein“ chemische Theorien im Laufe der Entwicklung der Kolloidchemie mehrfach auf. Von neueren Forschern, welche die eben geschilderten Auffassungen in verschieden intensiver und vollständiger Form vertreten, sind zu nennen E. Jordis, J. Duclaux, Sv. Arrhenius, T. B. Robertson, z. T. auch J. Loeb und andere.

Es ist hier nicht der Ort, diese Ansichten einer eingehenden Kritik zu unterziehen; der geschichtlichen Objektivität möge durch die Anführung derselben Genüge geleistet sein. Nur so viel sei bemerkt, daß einige dieser Ansichten nur durch eine vollkommene Ignorierung von Tatsachen aufrecht erhalten werden können, eine Ignorierung, die bei der Reichhaltigkeit des Materials nur als erstaunlich gekennzeichnet werden kann, und daß andere dieser Anschauungen auf einer fundamentalen, durchaus „unphilosophischen“ Verwechslung ganz verschiedenartiger Dinge beruhen. So ist ein Koagulationsvorgang unter allen Umständen, nämlich per definitionem, ein physikalischer Vorgang, ebenso wie jeder Kristallisationsvorgang als solcher bezeichnet wird. Wie an späterer Stelle ausführlich erörtert werden wird (siehe Kap. 21), ist chemische Energie nur ein möglicher Faktor, dessen Einführung die zur Koagulation erforderlichen freien Energiemengen (Oberflächenenergien, elektrische Energie, Wärme usw.) liefern



kann. Ebenso wenig aber wie die Oberflächenenergien nur von der chemischen Zusammensetzung der beteiligten Phasen abhängig sind, ebenso wenig hat eine Verallgemeinerung wie die, nach der „es sich bei der Wirkung der Salze auf die Kolloide um rein chemische Vorgänge handelt“, auch nur den Anschein einer Berechtigung. Vollkommen unverständlich aber erscheint im Sinne der kapillarchemischen und allgemeinen physikalisch-chemischen Auffassung der Kolloiderscheinungen der Versuch, durch chemische Reaktionsschemata physikalische Vorgänge wie Oberflächenvergrößerungen und -verkleinerungen (Peptisationen und Koagulationen) „erklären“ zu wollen. Selbst wenn diesen Schemata mehr als eine nur formalistische oder hypothetische Bedeutung zukäme (in speziellen Fällen treten natürlich unter anderem auch chemische Reaktionen ein), so fehlt doch offenbar jede Brücke zwischen den vermuteten Änderungen in der chemischen Zusammensetzung und den Vorgängen, welche man überhaupt Koagulation usw. genannt hat. Derartige Brücken können nur solche sein, welche die etwaigen chemischen Reaktionen mit physikalischen Vorgängen verknüpfen, also offenbar nie rein chemische, sondern nur physikalisch-chemische. In vielen Fällen ist aber auf keine Weise irgendeine Änderung der chemischen Zusammensetzung nachzuweisen; dann handelt es sich also nicht einmal um physikalisch-chemische, sondern um rein physikalische Vorgänge. Wir werden im speziellen Teile des vorliegenden Buches vielfach Gelegenheit haben, auf derartige rein physikalische Kolloiderscheinungen hinzuweisen.

## § 9. Die neueren Fortschritte der allgemeinen Kolloidchemie: Fortsetzung.

2. Die Entwicklung der Systematik der Kolloide. In dem Maße, in welchem eine immer größere Zahl kolloider Lösungen bekannt wurde, ergab sich auch die Notwendigkeit, innerhalb der kolloiden Lösungen selbst verschiedene Klassen zu unterscheiden. So versuchte schon A. Sabanejew (1891) eine „Klassifikation“ der Kolloide. In ziemlich willkürlicher Weise empfahl dieser Autor Lösungen, die ein kleineres Mole-

kulargewicht als 30000 besaßen, als „echte“ oder typische Kolloide, diejenigen mit einem größeren Molekulargewicht als „unechte“ Kolloide zu bezeichnen. Diesen Vorschlägen schloß sich in ein wenig veränderter Form A. Müller (1903) an. Nach diesem sollten kolloide Lösungen eingeteilt werden in I. Suspensionen feiner Teile a) mit einem Medium von geringer, b) mit einem solchen von großer Viskosität und II. in Lösungen hochmolekularer Verbindungen. In ähnlicher Weise unterschied H. Bechhold (1904) Kolloide erster Ordnung, zu denen insbesondere organische Kolloide wie Dextrin, Tannin, Karamel, Eiweiß usw. gehören und Kolloide zweiter Ordnung, deren typische Vertreter die meisten reinen anorganischen Kolloide sind (Metallsulfidsole, Metallhydrosol usw.). Wie A. Müller so sprach auch H. Bechhold die erste Klasse als „Lösungen hochmolekularer Verbindungen“ an. — Eine auf ganz anderen Grundlagen beruhende Klassifikation der Kolloide schlug W. B. Hardy (1900) vor, der die Kolloide in „reversible“ und „irreversible“ einteilte. Diese von Hardy vielleicht nur in provisorischem Sinne gegebene Einteilung wurde u. a. von R. Zsigmondy (1905) angenommen. Offenbar aber kann dieselbe nicht als ein endgültiges Klassifikationssystem angesehen werden, da bekanntlich ein und dasselbe kolloide System je nach dem Koagulator sowohl reversibel als irreversibel gefällt werden kann. Die Hardysche Einteilung bezieht sich also auf bestimmte Änderungen des kolloiden Zustandes, nicht aber auf die Verschiedenheiten dieses Zustandes selbst. Auf einer ganz analogen Verwechslung beruht die Klassifikation der Kolloide von V. Henri (1905), der „stabile“ und „instabile“ Systeme unterschied. Bekanntlich kann aber ein und dasselbe System sehr verschiedene Stabilitätswerte z. B. parallel mit seinem Gehalt an Elektrolyten usw. besitzen. Obwohl alle diese Klassifikationsprinzipien unter gewissen Umständen ihren praktischen Wert haben können, so tragen sie doch dem verschiedenen Charakter der Mehrzahl der Eigenschaften oder dem Habitus der kolloiden Systeme nicht genügend Rechnung und ermöglichen in diesem Sinne vielfach nicht eine eindeutige Zuordnung mancher Systeme usw. Schließlich gelten diese Er-



wägungen auch für den Vorschlag von R. Zsigmondy (1905), kolloide Lösungen gemäß ihrer Teilchengröße zu klassifizieren. Denn es existieren z. B. Metallsole und z. B. Eiweißlösungen, die zwar bezüglich ihrer Teilchengröße weitgehend übereinstimmen können, in sehr vielen anderen Eigenschaften aber so voneinander abweichen, daß ihre Zusammengehörigkeit gemäß diesem System nur als „künstlich“ erscheint.

In ähnlicher Weise wie in der Botanik das „natürliche“ System der Pflanzen sich nach dem „künstlichen“ entwickelte, brachte erst das Jahr 1905 wesentliche Fortschritte in der hier behandelten Frage. Entsprechend den inzwischen erlangten eingehenderen Kenntnissen von den Eigenschaften der Kolloide entstanden Gruppierungsversuche nicht auf Grund einer einzigen hervorgehobenen Eigenschaft, sondern auf Grund möglichst vielseitiger Unterschiede. Schon die meisten der besprochenen Klassifikationsversuchen waren bestrebt, dem immer deutlicher hervortretenden Vorhandensein zweier großer Gruppen kolloider Lösungen gerecht zu werden. In induktiver Weise unterschied nun A. A. Noyes (1905) „visköse, gelatinierende kolloide Mischungen, die nicht (leicht) durch Salze koaguliert werden“ und „nichtvisköse, nichtgelatinierende, aber leicht koagulierbare Systeme“. Die erste Klasse nannte er „colloidal solutions“, die zweite „colloidal suspensions“. J. Perrin (1905) verknüpfte nun diese Verschiedenheiten durch molekulartheoretische Entwicklungen über die Beziehungen zwischen den kolloiden Teilchen und der umgebenden Flüssigkeit (der „dispersen Phase“ und des „Dispersionsmittels“). Bei den viskösen, gelatinierenden usw. Systemen nahm er eine besonders intensive „Anziehung“ zwischen beiden Phasen resp. eine Verbindung der dispersen Teilchen mit vielen Flüssigkeitsmolekülen an. Er bezeichnete sie daher als „hydrophile“ Kolloide im Gegensatz zu der zweiten Klasse, die er „hydrophob“ nannte. Wie W. Ostwald (1907) bemerkte, ist diese Benennung etwas zu eng gefaßt, insofern als es außer Wasser noch andere „Dispersionsmittel“ für kolloide Systeme gibt. Von H. Freundlich und W. Neumann (1908) sind dementsprechend die besseren Namen „lyophil“ und „lyophob“ eingeführt worden.



Ein weiterer Schritt zur Entwicklung einer „natürlichen“ Systematik der Kolloide wurde sodann von Wo. Ostwald (1907) getan. Ausgehend von einem der beiden allgemeinsten experimentellen Resultate der bisherigen Kolloidchemie, von der Heterogenität kolloider Systeme, wies derselbe darauf hin, daß man durch Deduktion von diesem Resultate aus zu einer ganzen Anzahl „dispenser“ Systeme gelangen kann, innerhalb welcher der Platz insbesondere für zwei Klassen kolloider Lösungen vorgesehen ist. Bei einem flüssigen Medium (Dispersionsmittel) können nämlich offenbar sowohl feste als auch flüssige Phasen in „hochdispensem“ (kolloidem) Zustande auftreten, unter der Voraussetzung, daß disperse Phase und Dispersionsmittel keine oder beschränkte gegenseitige Löslichkeit oder Mischbarkeit besitzen. Es liegt also die Vermutung sehr nahe, daß die Unterschiede zwischen den beiden auf induktivem Wege hervortretenden Kolloidklassen auf der Verschiedenheit der Formart der dispersen Phasen und auf den Konsequenzen dieser Verschiedenheit beruhen. Die Charakterisierung der „lyophoben“ Kolloide als Systeme von der Zusammensetzung  $Fl + F$  war wegen der schon lange bekannten außerordentlich weitgehenden Analogien mit gröberen Suspensionen nicht schwer zu führen und war zum Teil schon früher vorgenommen worden. So bezeichnete R. Höber (1906) diese Klasse kolloider Lösungen bereits mit dem Namen „Suspensionskolloide“. Wenn schon die Charakterisierung der „lyophilen“ Kolloide als Systeme vom Typus  $Fl + Fl$  nicht so einfach war, namentlich da die entsprechenden gröberen Emulsionen bisher nur sehr wenig studiert wurden, so ließ sich doch eine beträchtliche Anzahl theoretischer und experimenteller Gründe für die Richtigkeit dieser Annahme anführen. In neuester Zeit ist diese letztere Frage nach der Charakteristik der „Emulsionskolloide“ von Wo. Ostwald noch einmal ausführlich erörtert worden.<sup>1)</sup>

Erwähnt sei noch, daß die neuere Nomenklatur (spezifische Oberfläche, disperse Phase, Dispersionsmittel, Disper-

---

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald, Kolloid-Zeitschr. 1909; siehe auch im zweiten Teil des vorliegenden Buches § 22.

sitätsgrad, Emulsionskolloid usw.) von Wo. Ostwald eingeführt wurde. Eine Erweiterung und Verbesserung derselben nahm dann P. P. von Weimarn (1908) vor, indem er die kürzeren Ausdrücke „Suspensoide“ und „Emulsoide“, „Dispersionen“, „Dispersoide“ usw. vorschlug.

3. Die Frage nach der Kristallinität kolloider Systeme. Von weiteren Fragen der allgemeinen Kolloidchemie, die in den letzten Jahren untersucht oder aufgeworfen wurden, sei an dieser Stelle nur noch auf das Problem der Kristallinität oder Vektorialität der dispersen (kolloiden) Phasen kurz hingewiesen. Schon von H. Siedentopf und R. Zsigmondy (1905) ist die Ansicht ausgesprochen worden, daß z. B. die Teilchen der Goldhydrosole und allgemein vielleicht die der Suspensoide kristallinen Charakter haben; diese Auffassung ist in der Folge mehrfach wieder aufgenommen worden. Vor allen stellte P. P. von Weimarn (1906) den sehr allgemeinen Satz auf, daß nicht nur alle Suspensoide und Emulsoide kristallinischer Natur wären, so daß es einen „amorphen“, d. h. nicht vektorialen kolloiden Zustand überhaupt nicht gibt, sondern dieser Autor vertrat sogar die Ansicht, „daß der innere Zustand der Materie, welcher in den drei Formarten erscheint, einzig und allein der fest kristallinische sein kann.“ — Es ist hier nicht der Ort, weder auf das Tatsachenmaterial und die Gedankenreihen einzugehen, die P. P. von Weimarn zu diesem jedenfalls außerordentlich weittragenden und kühnen Schluß geführt haben, noch diese spekulativen Deduktionen einer ausführlichen Kritik zu unterwerfen. Hervorgehoben sei nur, daß die glänzenden experimentellen Untersuchungen dieses Forschers an anorganischen emulsoiden Kolloiden wie z. B. an den gallertartigen Niederschlägen des Bariumsulfats oder Aluminiumhydroxyds die Möglichkeit ergaben, daß diese „amorphen“ Gebilde sich unter bestimmten Umständen z. B. mit der Zeit in kristallinische Formen umwandeln oder die Übersättigung molekulardisperser Lösungen derselben Stoffe aufheben können. Aus diesen und ähnlichen Tatsachen folgerte nun von Weimarn, daß auch bereits die amorphen Niederschläge aus Teilchen mit vektorialen Eigenschaften zusammen-



gesetzt sind. Je nachdem, ob man diesen letzteren Schluß für bindend erachtet oder nicht, muß man sich für oder wider die von Weimarnsche Auffassung erklären. Man kann aber der Ansicht sein (in der Tat wird eine solche an späterer Stelle dieses Buches kurz entwickelt werden; siehe § 24), daß hier eine Verwechslung vorliegt zwischen der Möglichkeit oder Fähigkeit eines Gebildes, unter gewissen Umständen vektorial zu werden, und dem tatsächlichen Vorhandensein dieser vektorialen Eigenschaften in den sog. amorphen Zuständen. Denn obschon die meisten Stoffe unter geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen kristallinisch werden können, ist doch z. B. bei der Mehrzahl der Gase und Flüssigkeiten auf keine Weise irgendeine vektoriale Eigenschaft experimentell demonstrierbar. Was speziell die emulsoiden Kolloide anbetrifft, deren Existenz P. P. von Weimarn also in Abrede stellt, so liegen keinerlei Gründe für eine Annahme vor, gemäß der das Auftreten von hoch dispersen Systemen von der Zusammensetzung  $Fl + Fl$  nicht ebensogut möglich wäre wie das Auftreten von Systemen nach dem Typus  $Fl + F$ . In gleicher Weise haben wir auch keine Anhaltspunkte dafür, daß eine nicht vektoriale Flüssigkeit durch weitgehende Zerteilung etwa vektoriale Eigenschaften annimmt. Im Gegenteil ist bekannt, daß sich bei festen Kristallen z. B. während ihrer Entstehung manche vektoriale Eigenschaften wie die Gestalt erst entwickeln, und daß die allerersten Entwicklungsstadien derselben sich durch ihre Kugelform, ihre Fähigkeit zur gegenseitigen Verschmelzung usw. als amorphe Flüssigkeiten kennzeichnen. (Näheres hierüber siehe § 24). — Wir werden uns also dieser Kristallinitätstheorie von P. P. von Weimarn im vorliegenden Buche nicht anschließen können.

## § 10. Die neueren Fortschritte der speziellen Kolloidchemie.

1. Vorbemerkungen. Die Schilderung der Fortschritte der speziellen Kolloidchemie innerhalb der letzten Jahre muß natürlich noch summarischer erfolgen als die Darstellung der



neusten Entwicklung der allgemeinen kolloidchemischen Fragen. Nur die Probleme, welche in den letzten Jahren eine wesentliche Förderung erfahren haben, oder sonst der Gegenstand eines allgemeineren Interesses geworden sind, seien kurz hervorgehoben. Im allgemeinen kann man die neuere Entwicklung der speziellen Kolloidchemie vielleicht dahin kennzeichnen, daß an Stelle der Bevorzugung einiger weniger Gruppen von Kolloiderscheinungen, wie z. B. der Koagulationsvorgänge, eine breitere und gleichmäßigere Behandlung aller Eigenschaften von Stoffen in kolloidem Zustande eingetreten ist. So läßt sich z. B. nicht sagen, daß die relative Zahl der experimentellen und theoretischen Arbeiten über die Koagulationserscheinungen innerhalb der letzten Jahre auch nur annähernd eine so große ist wie etwa in der vorangehenden Periode der Kolloidchemie. Auf der andern Seite finden sich in letzter Zeit viel mehr Untersuchungen z. B. über das früher verhältnismäßig vernachlässigte Gebiet der optischen und magnetischen Eigenschaften kolloider Systeme.

2. Bewegungserscheinungen in kolloiden Systemen. Durch die Erfindung des Ultramikroskops wurde das Studium der Eigenbewegung kleiner Teilchen in flüssigen oder gasförmigen Medien (siehe § 3, Abschn. 4) neu befruchtet. R. Zsigmondy (1905) beobachtete, daß die kolloiden Goldteilchen unter dem Ultramikroskop Bewegungen von ganz außerordentlicher Intensität und einem von der gewöhnlichen Brownschen Bewegung abweichenden Charakter zeigten. Dem genialen schwedischen Forscher The Svedberg (1906) gelang es darauf, die Geschwindigkeit dieser Bewegungen auf experimentellem Wege genauer zu messen und auch die Abhängigkeit der Bewegungsgröße von Teilchengröße, Temperatur, Viskosität des Mediums usw. zu bestimmen. Für die Theorie dieser Bewegungen ergab sich nun aus den Svedbergschen Untersuchungen zunächst die wichtige Folgerung, daß elektrische Energie in irgendeiner bekannten Form nicht für das Entstehen und die Fortdauer dieser Bewegungen verantwortlich gemacht werden kann. Die Bewegungsgröße erwies sich als unabhängig von der elektrischen Ladung der Teilchen. Wohl aber ergab

sich, daß die experimentellen Ergebnisse Svedbergs in erster Annäherung gut durch zwei Formeln dargestellt werden konnten, die von A. Einstein (1905) und M. von Smoluchowsky (1906) auf Grund rein theoretischer, nämlich molekular-kinetischer Anschauungen entwickelt worden waren. In neuester Zeit ist das experimentelle Studium der Brownschen Bewegung besonders durch V. Henri (1908) gefordert worden, der auf kinematographischem Wege die komplizierten Bewegungserscheinungen festhielt und den Einfluß verschiedenartiger Faktoren auf diese Weise eingehend studieren konnte. In theoretischer Beziehung hat sodann J. Perrin (1908) neue und wichtige Analogien zwischen der Eigenbewegung kolloider Teilchen resp. dem Endresultat derselben, ihrer räumlichen Verteilung und gewissen Folgerungen der molekularkinetischen Theorie der Gase aufgefunden.

Auch die Richtungsbewegungen kolloider Teilchen unter dem Einfluß des elektrischen Stroms sind in der Neuzeit mehrfach experimentell eingehender untersucht worden. Vor allen ist hier der französische Forscher J. Perrin (1903) zu nennen, der in einer umfangreichen und ganz allgemein für die elektrischen Eigenschaften der Kolloide fundamentalen Arbeit die Erscheinungen der Kontaktelektrisierung u. a. auch zur Aufklärung der kataphoretischen und endosmotischen Erscheinungen studierte. Es gelang ihm z. B. der wichtige experimentelle Nachweis, daß sich eine feste Phase durch Zusatz geeigneter kleiner Mengen von OH- oder H-Ion umladen läßt, so daß entweder die Richtung eines endosmotischen Flüssigkeitsstromes durch ein festes Diaphragma oder auch die Wanderungsrichtung suspendierter resp. kolloider Teilchen im elektrischen Felde sich nach Belieben umkehren läßt. Schon vor Perrin hatte W. B. Hardy (1900) gefunden, daß eine Suspension von koaguliertem Eiweiß durch Zusatz geringer Säure- und Alkalimengen positiv oder negativ geladen werden kann. Weitere Untersuchungen über die kataphoretischen Erscheinungen von Kolloiden sind sodann von W. R. Whitney und seinen Mitarbeitern (von 1902 an), von E. F. Burton (1904) u. a. angestellt worden.

3. Optische und magnetische Eigenschaften. Auch diese Eigenschaften haben sich in neuerer Zeit eines eingehenderen und vielseitigeren Studiums zu erfreuen gehabt. So sind z. B. die prachtvollen Farben der Metallsole, wie sie namentlich seit den klassischen Untersuchungen von Carey Lea (von 1887 an) bekannt geworden waren, in bezug auf die Bedingungen ihres Zustandekommens untersucht worden und zwar sowohl in theoretischer wie experimenteller Beziehung. — Von Forschern auf diesem Gebiete seien genannt: K. Stöckl und L. Vanino (1899), F. Ehrenhaft (1902), R. Zsigmondy und H. Siedentopf (1903), F. Pockels (1904), in neuster Zeit R. Zsigmondy und F. Kirchner, Maxwell-Garnett, G. Mie, W. Steubing, O. Scarpa usw.<sup>1)</sup>. Auf die noch ziemlich komplizierten Ergebnisse dieser Forschungen wird im speziellen Teile dieses Buches eingegangen werden. — Die magnetischen und magneto-optischen Eigenschaften der Kolloide wurden in neuerer Zeit besonders von O. Scarpa (1906), E. F. Burton und P. Philipps (1906), A. Cotton und H. Mouton (1907) u. a. studiert.

4. Die Zustandsänderungen der Suspensioide. Auch die Änderungen des Dispersitätsgrades und der räumlichen Verteilung der dispersen Phase in suspensoiden Systemen, m. a. W. die „Zustandsänderungen“ (W. o. Pauli) der letzteren, sind in den letzten Jahren weiter untersucht worden. Als ein neues Moment für die Auffassung dieser Zustandsänderungen, für welche die Koagulationsvorgänge die charakteristischsten Beispiele sind, trat der Nachweis hinzu, daß Suspensioide durch geeignete Zusätze Änderungen ihres Dispersitätsgrades erleiden können, ohne daß dabei ein Aufgeben der räumlich homogenen Verteilung der kolloiden Phase, d. h. also eine Niederschlagsbildung eintreten muß. So studierte R. Zsigmondy (1905) z. B. eingehender die Farbänderungen, die Metallhydro-

---

<sup>1)</sup> Die Literatur über die optischen Eigenschaften der Kolloide findet sich zusammengestellt in R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena), 1905, in W. Steubing, Ann. der Physik, (4), 26, 329 (1908) und in O. Scarpa, Koll.-Zeitschr., 2, Suppl. II, L (1908).



sole bei Zusatz geringer nicht fällender Elektrolytmengen oder bei Temperaturänderungen aufwiesen, und brachte dieselben in Zusammenhang mit der Größe der Teilchen und ihrer Verteilung im Dispersionsmittel. Aber auch direkt auf ultramikroskopischem Wege konnten L. Michaelis (1905), A. Mayer, G. Schaeffer und E. Terroine (1907) zeigen, daß die Teilchengröße vieler Kolloide sich als abhängig von der chemischen Beschaffenheit des Dispersionsmittels erwies, ohne daß z. B. jede Teilchenvergrößerung notwendig zur Koagulation der Systeme führte.

Was die Koagulationsvorgänge selbst in Suspensoiden anbetrifft, so wurde zunächst ihre experimentelle Erkenntnis in neuester Zeit gefördert von H. Bechhold (1904), J. Perrin (1904), J. Duclaux (von 1904 an), E. Jordis (von 1904 an), B. H. Buxton und seinen Mitarbeitern, insbesondere O. Teague (von 1907 an), The Svedberg (1907) usw. Von den Resultaten dieser Untersuchungen erscheinen am wichtigsten der von H. Bechhold näher geführte Nachweis eines „Schwellenwertes“ bei der Elektrolytkoagulation, die Tatsache der von H. Bechhold entdeckten sogenannten „unregelmäßigen Reihen“, die besonders von B. H. Buxton und seinen Mitarbeitern studiert wurden, endlich der von J. Duclaux, E. Jordis und in letzter Zeit besonders klar von The Svedberg geführte Beweis, daß allgemein die Stabilität mancher kolloider Systeme weitgehend abhängig ist von der Gegenwart minimaler Elektrolytspuren.

Die Theorie der Koagulationserscheinungen speziell der Suspensioide wurde in neuester Zeit weiter entwickelt meist von denselben Autoren, die auch die experimentelle Kenntnis dieser Vorgänge erweitert hatten. So stellte z. B. J. Perrin eine wichtige Regel auf, die einen Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Stabilität suspensoider Lösungen zu ergeben schien. Allerdings wies The Svedberg (1906) nach, daß diese Regel nur begrenzte Gültigkeit besitzt, ebenso wie eine vermeintliche Gesetzmäßigkeit, die der englische Forscher E. F. Burton (1906) über den Zusammenhang der Stabilität

von Metallsolen mit der chemischen Beschaffenheit des Dispersionsmittels feststellen zu können glaubte. Sodann sei darauf hingewiesen, daß J. Duclaux, E. Jordis und zum Teil auch A. Lottermoser die schon von H. Picton und S. E. Linder beobachtete Tatsache, daß ein Teil der koagulierenden Ionen von dem Koagulationsprodukt niedergerissen wird, zu einer allgemeinen Koagulationstheorie verallgemeinerten, die in einer chemischen Veränderung der dispersen Phase die einzige oder doch die wesentlichste Grundlage der Koagulationsvorgänge erblickt. Eine neue, vielversprechende Förderung erhielt die Theorie der Elektrolytfällung speziell der Suspensioide durch H. Freundlich (1907), der dieselben Erscheinungen, die J. Duclaux und E. Jordis zur Aufstellung ihrer „chemischen“ Koagulationstheorie geführt hatten, als Adsorptionserscheinungen deutete und auf dieser Grundlage einige charakteristische Messungen in der Tat rechnerisch darzustellen vermochte. Es muß noch speziell in Hinsicht auf die „chemischen“ Koagulationstheorien von Duclaux und besonders von E. Jordis darauf hingewiesen werden, daß diese Autoren die aus der Beobachtung der Koagulationserscheinungen gezogenen Schlüsse in nicht berechtigter Weise zu ganzen „Theorien“ des kolloiden Zustandes überhaupt erweiterten, wie dies bereits in § 8, d erwähnt wurde. Diese Autoren und speziell E. Jordis verfahren also in ganz der gleichen Weise wie die Forscher der vorhergehenden Periode der Kolloidchemie (vor 1903). Allein schon die Tatsache, daß es eine große Anzahl von Koagulationsmodi gibt, in denen keinerlei chemische Vorgänge nachweisbar sind, zeigt das Unangemessene dieses Unternehmens.

5. Die Zustandsänderungen der Emulsoide. Bei den Emulsoiden finden sich Zustandsänderungen unter Wahrung der relativ homogenen räumlichen Verteilung der beiden Phasen in viel ausgesprochenerer Weise als in suspensoiden Systemen. Denn auch die Vorgänge der Gelatinierung und Quellung, die für Emulsoide charakteristisch sind, müssen als Änderungen des Dispersitätsgrades angesehen werden, wobei allerdings als weiteres Charakteristikum stetige Änderungen in der Zusammensetzung der beiden Phasen hinzukommen



(siehe Kap. 18 u. 19). Außerdem aber kann man auch an „verdünnten“ Emulsoiden sowohl ultramikroskopisch (A. Mayer, G. Schaeffer und E. Terroine, 1907), als auch durch Messungen der inneren Reibung (S. J. Levites von 1901 an; P. von Schroeder, 1903; Wo. Pauli und H. Handowsky, 1908), sowie des osmotischen Druckes (R. S. Lillie, 1908) Variationen feststellen, z. B. nach Zusatz geringer Elektrolytmengen, die zweifellos auf Änderungen des Dispersitätsgrades und auf die Konsequenzen dieser Änderungen zurückzuführen sind. Was die Gelatinierungsvorgänge anbetrifft, so sind dieselben in neuerer Zeit insbesondere von S. J. Levites (von 1901 an) in einer Reihe eingehender Untersuchungen studiert worden. Von den wichtigen Resultaten dieser Arbeiten sei hier nur erwähnt die weitgehende Analogie, die sich in vielen Punkten z. B. im Einfluß von Zusätzen zwischen der Gelatinierung und der Kristallisation in Lösungen ergab. Die Quellungserscheinungen wurden in neuerer Zeit wieder eingehender studiert von K. Spiro (1904) und Wo. Ostwald (von 1905 an). Aus den Untersuchungen des letzteren ergab sich u. a. die Tatsache, daß der Einfluß von Elektrolyten, aber auch von vorhergehender Erhitzung auf die Quellbarkeit der Gelatine in genau reziproker Weise wirkt wie der Einfluß derselben Faktoren auf die innere Reibung verdünnter Gelatinelösungen (P. von Schroeder). Sogar die komplizierte Wirkung verschiedener Elektrolytkonzentrationen erwies sich als fast identisch für beiderlei Vorgänge. Diese Untersuchungen rechtfertigen augenscheinlich den Schluß, daß innere Reibung und Quellbarkeit von Emulsoiden Eigenschaften sind, die im engsten Zusammenhang miteinander stehen.

Die Kenntnis der Zustandsänderungen von Emulsoiden, die unter Aufgeben der homogenen Verteilung der Phasen erfolgen, m. a. W. die Kenntnis der Koagulationsvorgänge dieser Systeme wurde auf experimentellem Wege gefördert durch K. Spiro (1904), besonders durch Wo. Pauli und seine Schüler (von 1903 an), durch W. B. Hardy (1905), C. W. Mellanby (1905), G. Quincke (1905), R. Höber (1908),



V. Henri (1908) und viele andere. Die Untersuchungen von K. Spiro sind besonders wichtig darum, weil sich aus ihnen die allgemeinste Charakteristik der Koagulationsvorgänge in emulsoiden Systemen ergibt. K. Spiro zeigte nämlich, daß die Koagulation derartiger Systeme unter Umständen in der Form einer Flüssigkeitsschichtenbildung erfolgen kann, resp. daß das zunächst „flockig“ ausfallende Koagulat durch kurzes geringes Erwärmen zu einer einheitlichen konzentrierten Flüssigkeitsschicht verschmolzen werden kann. Im allgemeinen findet ja bekanntlich bei der Koagulation der Emulsoide neben der Verringerung des Dispersitätsgrades auch eine „Deshydratation“ der dispersen Phase statt, so daß die ausfallende Phase zwar nach O. Bütschli und G. Quincke in „Kapillarformen“ ausfällt, daß aber die innere Reibung der dispersen Phase hierdurch so erhöht wird, daß ein Zusammenschmelzen der „Kapillarformen“ zu einer zusammenhängenden Flüssigkeitsschicht nicht mehr oder nur sehr langsam eintreten kann. Die von Spiro gefundenen Beispiele gehören zu den wenigen bekannten Fällen<sup>1)</sup>, in denen sich der flüssig-flüssige Charakter eines emulsoiden Systems in vollkommener Weise auch nach der Koagulation zeigt. — Den eingehenden Untersuchungen von Wo. Pauli und seinen Mitarbeitern verdanken wir vor allen Dingen unsere Kenntnisse über die Fällungswirkungen der Salze. Aber auch die Koagulation der Eiweißkörper durch Nichtelektrolyte und durch Temperaturerhöhung wurde in vorbildlich gründlicher Weise von Pauli studiert. Für die Theorie der Koagulationsvorgänge der Emulsoide ist besonders wichtig die Herstellung elektrisch „neutralen“ Eiweißes, die Pauli 1906 gelang. In gleicher Weise haben auch die experimentellen wie theoretischen Untersuchungen von R. Höber (1907) über den Einfluß geringer H- und OH-Mengen auf die Fällungswirkung der Elektrolyte eine große Bedeutung für unsere Auffassung von dem näheren Mechanismus dieser Koagulationserscheinungen. Endlich sei noch auf die Rechnungen von Wo.

---

<sup>1)</sup> Andere Beispiele finden sich bei der Koagulation von Seifenlösungen (siehe S. 112).

Ostwald (1908) und Wo. Pauli und H. Handovsky (1908) hingewiesen, welche ergaben, daß sich der Einfluß von Elektrolytzusätzen auf die Koagulationstemperatur durch die bekannte Adsorptionsformel darstellen läßt. Offenbar ist diese Tatsache im Hinblick auf die theoretische Verknüpfung, die von H. Freundlich zwischen „Ionenadsorption“ und Koagulation bei Suspensoiden vorgenommen wurde (siehe S. 56), auch für die Theorie der Elektrolytkoagulation der Emulsoide von Interesse.

6. Die Adsorptionerscheinungen. Das Studium der Adsorptionerscheinungen, besonders der Adsorptionsvorgänge in Lösungen, wurde in neuerer Zeit wesentlich gefördert durch die eingehenden Untersuchungen von H. Freundlich (1906), und zwar sowohl in experimenteller als auch theoretischer Beziehung. Auf die experimentellen Ergebnisse allgemeiner Natur wird im speziellen Teile des vorliegenden Buches eingegangen werden. Die theoretische Seite der Frage erfuhr durch H. Freundlich die größte Förderung vielleicht dadurch, daß dieser Forscher zum erstenmal in eingehender und konsequenter Weise einen von Willard Gibbs gefundenen thermodynamischen Satz, der in der neueren Kolloidchemie als das „Gibbssche Theorem“ eine große Bedeutung erlangt hat, für das Verständnis der Adsorptionerscheinungen herbeizog. Weitere wichtige Beiträge zur Lehre von den Adsorptionerscheinungen verdanken wir besonders W. Biltz, der speziell die Resultate mancher Adsorptionerscheinungen, die „Adsorptionsverbindungen“ näher untersucht und damit eine Gruppe von Erscheinungen unserem Verständnis näher gerückt hat, die dazu berufen erscheint, als Ausgangspunkt fundamental neuer Anschauungen über das Verhältnis von chemischen und physikalischen Vorgängen zu dienen. Weitere Forscher, die in neuerer Zeit das Gebiet der Adsorptionerscheinungen bearbeitet haben, sind: K. Landsteiner und seine Mitarbeiter (von 1903 an), W. M. Bayliß (1906), J. Davis (1907), L. Pelet-Jolivet (1907), Milner (1907), L. Michaelis (1908), W. C. M. Lewis (1908), Wo. Ostwald (1908), A. Findlay (1908) u. a. m. Von den Ergebnissen dieser Untersuchungen sei hier angeführt die Tat-



sache, daß nach Wo. Ostwald und A. Findlay kolloide Lösungen (speziell Emulsoide) Gase in einer Weise zu adsorbieren vermögen, die qualitativ wie quantitativ übereinstimmt sowohl mit der Gasadsorption an festen Oberflächen wie mit der Adsorption in Lösungen. Dies gilt insbesondere auch für die physiologisch wichtige Bindung der Gase im Blute und seinen Bestandteilen. Weitere Adsorptionserscheinungen auf biologischem Gebiete wurden insbesondere von W. Bayliss bei gewissen Einzelvorgängen der Fermentreaktionen, sowie von Wo. Ostwald (1907) bei den giftigen Wirkungen von Seewasser auf Süßwassertiere festgestellt. Von wahrscheinlich außerordentlich wichtiger theoretischer Bedeutung sind die Untersuchungen von K. Landsteiner und L. Michaelis und ihren Mitarbeitern. Es geht aus ihnen nämlich das Vorhandensein wenigstens zweier Adsorptionsprinzipien, eines „mechanischen“ und eines „elektrischen“, hervor (siehe hierzu § 81)

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch in der neueren Kolloidchemie der alte Streit über die „chemische“ oder „physikalische“ Natur mancher Erscheinungen, in denen Adsorptionsvorgänge eine Rolle spielen, weiter fortgeführt worden ist. Es sei hier z. B. an die Diskussion über die Grundlagen der Färbe- und Gerbvorgänge erinnert. Obgleich man schon jetzt sagen kann, daß diese Vorgänge sich vielfach sowohl aus typischen Adsorptionserscheinungen als auch chemischen Vorgängen zusammensetzen, die meist die Folgen dieser Adsorptionen sind, so bleibt doch der zukünftigen Forschung vorbehalten, den Geltungsbereich dieser verschiedenen Vorgangsstadien im einzelnen festzustellen. Sodann aber ist in letzterer Zeit von einigen Forschern, wahrscheinlich angeregt durch ähnliche Gedanken von Sv. Arrhenius (1906), speziell aber von T. B. Robertson (1908) die Ansicht entwickelt worden, daß es sich auch in einfachen und typischen Fällen wie bei der Adsorption gelöster Stoffe durch Kohle um „gewöhnliche chemische Vorgänge“ handelt, so daß eine spezielle Betrachtung der Adsorptionsvorgänge außerhalb des Rahmens der „reinen“ Chemie „unphilosophisch“ wäre. Speziell der letztere Forscher ist unter anderem der Ansicht, daß „die Existenz einer solchen halb-



chemischen Kraft — niemals bewiesen worden ist“. Diesem merkwürdigen Einwurf gegenüber kann man nur sein Erstaunen äußern, daß trotz der Bemühungen eines J. R. Meyer, E. Mach und Wilh. Ostwald ein Forscher die Frage nach dem „Existenzbeweis einer Kraft“ stellen kann, anstatt sich zu überlegen, daß das Problem darin besteht, welche Vorgänge man Adsorptionserscheinungen nennen will. Im speziellen liegt aber offenbar der Anschauung, daß die Adsorptionserscheinungen „rein chemischer Natur“ wären, eine ganz analoge unberechtigte Verallgemeinerung zugrunde wie den „rein chemischen“ Theorien der Kolloide. Es ist selbstverständlich, daß Konzentrationsänderungen in Oberflächen (dies ist das allgemeinste Kriterium der Adsorptionsvorgänge; siehe § 81) ebenso wie Koagulationsvorgänge unter anderem auch durch chemische Vorgänge veranlaßt werden können, und vor allem, daß chemische Vorgänge im Gefolge von derartigen Konzentrationserhöhungen eintreten können. Andererseits aber können auch elektrische und zweifellos auch rein mechanische Energien derartige Konzentrationserhöhungen hervorrufen, und neben einer chemischen Adsorption existieren unbestreitbar auch elektrische und mechanische Adsorptionsvorgänge, d. h. Vorgänge, die unabhängig von der chemischen Verwandtschaft der Phasen oder sogar ihr entgegengesetzt verlaufen können. T. B. Robertson betonte sodann, daß unter gewissen Annahmen das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage in die bekannte Exponentialgleichung der Adsorptionserscheinungen übergehen kann, und er sah hierin einen besonders nachdrücklichen Beweis für die „chemische Natur“ der Adsorption. Abgesehen nun davon, daß schon früher von Sv. Arrhenius, W. Biltz (1907), Wo. Ostwald (1907) u. a. darauf hingewiesen wurde, daß sich manche Erscheinungen sowohl durch das Massenwirkungsgesetz als auch durch die Exponentialformel gleich gut darstellen lassen, zeigt diese Tatsache zunächst nur eine formale Übereinstimmung gewisser Erscheinungen dieser beiden Gebiete. Der wichtige Schluß, der aus diesem Übergreifen chemischer und physikalischer Begriffe gezogen werden kann, die Notwendigkeit nämlich des Vorhandenseins eines

Oberbegriffes über beide Gebiete, ist T. B. Robertson allerdings entgangen.<sup>1)</sup>

7. Darstellungsmethoden kolloider Lösungen. Auch dieses wichtige Gebiet der Kolloiderscheinungen hat in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte zu verzeichnen gehabt. Eine große Anzahl sehr verschiedenartiger chemischer Methoden verdanken wir Forschern wie: L. Vanino und seinen Mitarbeitern (von 1899 an), F. Henrich (1903), L. Garbowsky (1903), J. Donau (1905), H. Kužel (1907), A. Lottermoser, A. Gutbier, C. Paal, R. Zsigmondy, V. Kohlschütter (1908) und anderen Autoren, die z. T. ihre schon vor 1903 begonnenen präparativen Untersuchungen bis in die neuste Zeit fortführten. Die größte Förderung unserer Kenntnisse über die Darstellungsbedingungen kolloider Systeme enthalten jedenfalls die Untersuchungen des Schweden The Svedberg (von 1905 an) und des Russen P. P. von Weimarn (von 1906 an).

The Svedberg erweiterte durch außerordentlich ingeniöse Modifikationen das Bredigsche Verfahren der elektrischen Synthese kolloider Metalle. Es gelang Svedberg durch Verwendung oszillatorischer Entladungen und geeigneter Dispersionsmittel sowie Temperaturbedingungen prachtvoll gefärbte „Organosole“ ungefähr aller festen Elemente, darunter die Sole des Kaliums, Natriums, Siliziums usw., herzustellen. Fernerhin ist besonders die sorgfältige quantitative Bearbeitung dieser Methoden durch den genannten Forscher hervorzuheben. Ein weiteres Verdienst von The Svedberg beruht in der Aufstellung einer allgemeinen Systematik der Darstellungsmethoden kolloider Lösungen.

Vielleicht von noch größerer Bedeutung sind die Untersuchungen von P. P. von Weimarn, die zu einer physikalisch-chemischen Methode führten, die von dem genannten Forscher selbst an über 200 Stoffen erprobt wurde und

---

<sup>1)</sup> Es ist hier nicht der Ort, auf weitere Einwände von T. B. Robertson (Koll.-Zeitschr. 3, 49 [1908]) einzugehen; siehe aber hierzu die Entgegnungen von K. Landsteiner, W. M. Bayliss und H. Freundlich in Koll.-Zeitschr. 3, 212 u. 224 (1908), sowie die eigene Berichtigung von Robertson in Koll.-Zeitschr. 4, 48 (1909).



anscheinend die Grundlage fast aller „Kondensationsmethoden“ (The Svedberg) ist. Das Grundprinzip dieser Methode besteht nämlich darin, daß man die bei irgendeiner Reaktion entstehenden Ione oder Moleküle des Stoffes, dessen kolloide Lösung man zu erhalten wünscht, sich nicht zu mikro- oder makroskopischen Aggregaten vereinigen läßt. Dies kann bewerkstelligt werden einfach durch Änderung der Konzentration der Reaktionskomponenten, da P. P. von Weimarn fand, daß in sehr verdünnten und sehr konzentrierten Lösungen nur ultramikroskopische, d. h. kolloide Teilchen entstanden. Derselbe Effekt kann weiterhin erreicht werden durch Löslichkeitserniedrigung des zu bildenden Stoffes, durch eine größere Assoziation und Viskosität der Reaktionskomponenten und endlich ganz besonders durch eine möglichst große Geschwindigkeit der Bildungsreaktion (Näheres hierüber siehe Kap. 16). Diese Untersuchungen von P. P. von Weimarn bedeuten zweifellos den Anfang einer neuen Periode in der Lehre von der Darstellung kolloider Systeme. Auf ihre große Wichtigkeit für den Begriff der Kolloidchemie überhaupt ist bereits oben hingewiesen worden (siehe § 8, c).

### § 11. Schlußbemerkungen.

Man könnte am Schlusse dieser geschichtlichen Übersicht über die wichtigsten Entwicklungsgänge der Kolloidchemie sich veranlaßt sehen, einige Extrapolationen auf die Zukunft dieser Wissenschaft zu versuchen. So subjektiv derartige Mutmaßungen notwendigerweise sein müssen, so sicher ergeben sich auf der andern Seite aus der Fülle der noch zu lösenden Fragen Probleme, denen zweifellos eine ganz besonders große Bedeutung zukommt. Mit aller Vorsicht sei auf zwei solcher Fragen, von deren Bearbeitung sich vielleicht am unmittelbarsten erhebliche Fortschritte der Kolloidchemie erwarten lassen, hingewiesen.

Zu den Gebieten der Kolloidchemie, deren Bearbeitung einerseits einem besonders dringlichen Bedürfnis entgegenkommen, andererseits aber auch ungewöhnlich interessante Resultate erwarten lassen würde, gehören die Gebiete der



Übergangserscheinungen zwischen kolloiden Systemen und molekulardispersen sowie grobdispersen Gebilden. Die experimentelle Möglichkeit, Serien von Systemen mit außerordentlich verschiedenem Dispersitätsgrade herzustellen, ist durch die Untersuchungen von H. Picton und S. E. Linder, R. Zsigmondy u. a. bewiesen worden. Es wäre nun für die allgemeine Auffassung des kolloiden Zustandes als eines Zustandes mittleren Dispersitätsgrades von größtem Interesse, quantitativ die Veränderungen nachzuweisen, welche die einzelnen Eigenschaften disperser heterogener Systeme mit der Variation des Dispersitätsgrades erleiden. Man würde auf diese Weise eine Schar sehr sonderbarer Kurven erhalten, die z. B. die Größe des osmotischen Druckes und der mit ihm zusammenhängenden Eigenschaften, ferner aber auch die Werte der optischen, elektrischen, chemischen usw. Eigenschaften als Funktion der Teilchengröße darstellen würden. Derartige Untersuchungen wären offenbar nicht nur für die Kolloidchemie und die Lehre von den gröberen Dispersionen, sondern auch für die physikalische Chemie der echten Lösungen von großer Bedeutung. Denn es braucht nur darauf hingewiesen zu werden, daß z. B. viele echte Lösungen in höheren Konzentrationen Kondensationen, Polymerisationen, allgemein Molekülvergrößerungen oder Dispersitätsverringerungen zeigen, die bekanntlich sogar zu optischer Heterogenität führen können (Lobry de Bruyn). Ließen sich auf diese Weise allgemeine Gesetze z. B. über die Abhängigkeit des osmotischen Druckes eines Dispersoids von seinem Dispersitätsgrade ausfindig machen, so müßten sich z. B. die van't Hoff'schen osmotischen Gesetze molekulardisperser Lösungen als spezielle Fälle dieser allgemeineren Gesetze ergeben. Das heißt, das allgemeine Gesetz des osmotischen Druckes dispersoider Systeme würde bei bestimmten Dispersitätswerten in das van't Hoff'sche übergehen, in gleicher Weise wie etwa der Faktor  $i$  in der allgemeinen van't Hoff'schen Gleichung wegfällt, falls die Moleküle nicht noch weiterhin in Ionen gespalten sind. Es braucht nicht weiter ausgemalt zu werden, daß durch derartige allgemeinere Dispersoidgesetze auch die verschiedenen sog. Ano-

maliem molekular- und iondispersen Systeme „eingefangen“ werden würden. Es muß aber betont werden, daß die experimentellen Möglichkeiten zum wenigsten einer graphischen Darstellung dieser Dispersoidgesetze durchaus vorhanden sind.<sup>1)</sup>

Ein anderes Problem von ebenfalls erheblicher Tragweite, dessen experimentelle Bearbeitung durchaus möglich erscheint, ist das Studium der Übergangserscheinungen, die beim stetigen Variieren der Formart der dispersen Phasen auftreten. Erkennt man die Wo. Ostwaldsche Beweisführung an, nach der die charakteristischen Unterschiede zwischen den zwei großen Klassen kolloider Lösungen Wirkungen der Formart der dispersen Phasen sind, so würde das Verständnis dieser Unterschiede zweifellos durch das Studium von Serien solcher Systeme, deren disperse Phasen verschiedene Grade der innern Reibung usw. besitzen, wesentlich gefördert werden. Was die experimentelle Ausführung derartiger Untersuchungen anbelangt, so kämen vielleicht zunächst grobdisperse Systeme wie das von Friedländer 1901 beobachtete System Kolophonium — Alkohol — Wasser, aus dem sich je nach den Mengenverhältnissen sowohl Suspensionen wie Emulsionen herstellen lassen (siehe S. 114), in Betracht. Sodann aber scheinen die Untersuchungen von H. Freundlich und W. Neumann (1908)

---

<sup>1)</sup> Schon Anfang 1907 wies der Verfasser (Koll.-Zeitschr. 1, 298 ff.) ausführlich darauf hin, daß bisher kaum eine Untersuchung angestellt ist, welche die ausdrückliche Absicht gehabt hätte, die Übergangserscheinungen insbesondere zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen zu studieren. So sind z. B. die wichtigen Untersuchungen Zsigmondys über Goldsol keineswegs in der Erwartung begonnen worden, stetige Übergänge zu finden, wie aus den damaligen theoretischen Ansichten dieses Forschers hervorgeht. Erst in allerneuester Zeit ist durch die glänzende Arbeit von The Svedberg (Z. f. physik. Chem. 65, 624, 1909; Koll.-Zeitschr. 4, 168, 1909) zum ersten Male dieser der Grahamschen Auffassung entgegengesetzte, vom Verfasser empfohlene Standpunkt bei einer experimentellen kolloidchemischen Untersuchung durchgeführt worden. — Natürlich soll dieser Hinweis auf die vom Verfasser schon vor Svedberg vertretene Auffassung nicht den Anspruch auf irgendeinen Zusammenhang derselben mit der Svedbergschen Arbeit enthalten.

über die Eigenschaften kolloider Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol) darauf hinzuweisen, daß ein und derselbe Stoff je nach dem Lösungsmittel sowohl suspensoid als auch emulsoid auftreten kann. Durch Darstellung von Systemen mit verschieden gemischten Dispersionsmitteln würden sich offenbar die für das Studium dieser Frage geeigneten Objekte ergeben.

---



## Anhang.

### § 12. Die Beziehungen zwischen reiner und angewandter Kolloidchemie.

*a) Vorbemerkungen.* Ein Überblick über die Geschichte der Kolloidchemie wäre in einem wesentlichen Punkte unvollständig, wenn derselbe nicht auch auf die Entwicklung der angewandten Kolloidchemie und ihrer Beziehungen zur reinen Kolloidchemie einginge. Man kann dabei in zweierlei Sinne von einer angewandten Lehre von den Kolloiden sprechen, indem man entweder die Anwendungen kolloidchemischer Gesetze und Erfahrungen in anderen Wissenschaften oder aber die Anwendung der Kolloidchemie in der Industrie und Technik im Auge hat. Die Geschichte der reinen Kolloidchemie zeigt nun in überaus interessanter Weise eine ungewöhnlich enge Verknüpfung mit der Entwicklung sowohl der angewandten Kolloidwissenschaften als auch der Kolloidindustrien. Ja man kann sagen, daß ganze Gebiete der Kolloidchemie, wie z. B. die Lehre von der Struktur der Gallerten oder der Fällung der Emulsoide, erst für die Bedürfnisse angewandter Wissenschaftszweige entwickelt und dann erst von der reinen Kolloidchemie übernommen worden sind. Dieser Zusammenhang erklärt auch die bemerkenswerte Tatsache, daß nicht nur rein physikalische und physikalisch-chemische Probleme der Kolloidchemie von Physiologen, Zoologen, Botanikern usw. untersucht wurden, sondern daß Zoologen und Mediziner (O. Bütschli, H. Schade usw.) z. B. wichtige Beiträge zu mineralogischen Fragen lieferten usw.

*b) Kolloidchemie und analytische Chemie.* Wie erörtert (siehe § 1 und § 8) erweist sich auf Grund der neueren

Forschungen die reine Kolloidchemie als ein Zweig der physikalischen Chemie, d. h. der Wissenschaft, die insbesondere die Beziehungen der chemischen Energie zu den anderen zuweilen als „physikalisch“ bezeichneten Energiearten zum Gegenstand hat. Man kann aber schon von einer angewandten Kolloidchemie sprechen, wenn man sich z. B. die wichtige Rolle der Kolloidchemie in der analytischen Chemie vergegenwärtigt.<sup>1)</sup> Bekanntlich benutzte schon Th. Graham das Fehlen ausgeprägter Diffusionsfähigkeit der Kolloide zur Analyse, ja der Titel der die Kolloidchemie begründenden Arbeit heißt: „Liquid diffusion applied to analysis“. Weitere analytische Methoden von außerordentlicher Empfindlichkeit, die auf Kapillar- und Adsorptionserscheinungen beruhen, verdanken wir F. Goppelsroeder, dessen sich fast über ein halbes Jahrhundert erstreckende kapillaranalytische Untersuchungen noch nicht im entferntesten die Verbreitung und Würdigung gefunden haben, die ihnen zweifellos zukommt. Von anderen Anwendungen der Kolloidchemie auf analytischem Gebiete seien hier angeführt der Nachweis von Edelmetallen durch die Borax- und Phosphorsalzperle sowie durch die kolloide Färbung der Seidenfaser oder des Asbests nach J. Donau (von 1904 an), weiterhin die von E. Stiasny (1908) gefundenen Kolloidreaktionen gewisser Metallsalze mit Tannin sowie die „Adsorptionsanalyse mit gewachsener Tonerde“ von H. Wislicenus (1907). Diese Methoden gehören zu den allerempfindlichsten, welche die analytische Chemie überhaupt kennt; sie übertreffen an Empfindlichkeit sogar die Methoden der Spektralanalyse. Man kann mit Recht auf einen Weiterausbau der kolloidchemischen Analyse die weitgehendsten Hoffnungen setzen. Auf weitere Kolloidphänomene bei der gewöhnlichen chemischen Analyse z. B. bei der Herstellung gut filtrierbarer oder grobkörniger, auswaschbarer Niederschläge usw. soll hier nur kurz hingewiesen werden.

---

<sup>1)</sup> Siehe die ausführliche und charakteristische Darstellung dieser Beziehungen in Wilh. Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 4. Aufl. Leipzig 1904.

c) *Kolloidchemie und reine Chemie.* Es ist selbstverständlich, daß auch die „reine“ Chemie hochmolekularer Substanzen wichtige Anregungen von der Kolloidchemie sowohl erhalten hat als auch ganz besonders noch erwarten kann. Dies geht schon aus der Tatsache hervor, daß die Begriffe „hochmolekular“ und „kolloid“ unter Umständen identisch werden. Die Geschichte der reinen anorganischen wie organischen Chemie zeigt viele Beispiele, in denen merkwürdige, hypothetische Verbindungen zuguterletzt als kolloide Systeme sich herausstellten. Es sei hier nur an die „allotropen“ Verbindungen des Silbers, an manche „Suboxyde“ und vor allem an die jetzt als „Adsorptions- oder Kolloidverbindungen“ bezeichneten Systeme erinnert, wie wir sie bei vielen Hydraten, dem Cassiusschen Goldpurpur, wahrscheinlich auch bei den Metallammoniakaten usw. finden. Auf die vielleicht noch größere Bedeutung, die derartige „Kolloidkomplexe“ für die Chemie hochmolekularer organischer Verbindungen besitzen, ist besonders von A. Mayer (1906) ausführlich hingewiesen worden; ja auch die sog. „Ioneneiweißverbindungen“, deren Existenz von J. Loeb und Wo. Pauli gleichzeitig (1899) postuliert wurde, gehören mit großer Wahrscheinlichkeit zu dieser Klasse von Adsorptionsverbindungen.

d) *Kolloidchemie und Katalyse.* Ein anderer Zweig der Chemie, der im engsten Zusammenhang mit der Kolloidchemie steht und sich in engster Verknüpfung mit derselben entwickelt hat, ist die Lehre von der Katalyse. Einerseits spielen sich viele Katalysen in anorganischen Systemen mit Hilfe kolloider Katalysatoren oder doch unter der Mitwirkung disperser Systeme ab. Es sei hier erinnert an die „anorganischen Fermente“ von G. Bredig (1901) oder an die mannigfachen katalytischen Wirkungen von Platinschwamm, Porzellan bei Gasreaktionen usw. Auf der anderen Seite aber sind, soweit bekannt, alle organischen Fermente kolloider Natur, und von W. M. Bayliss (1906) ist gezeigt worden, daß auch die Verbindungen zwischen Ferment und Substrat, die wahrscheinlich allen Fermentreaktionen vorangehen, Kolloidkomplexe nach Art der Adsorptionsverbindungen sind.

e) *Kolloidchemie, Mineralogie und Agrikulturchemie.* Sind



diese Anwendungen der Kolloidchemie auf andere Zweige der Chemie schon zahlreich und von großer Wichtigkeit, so erweisen sich die Beziehungen zwischen Kolloidchemie und ganz anderen angewandten Wissenschaften vielleicht von noch weittragender Bedeutung. Zunächst scheint die Mineralogie mit ihren verwandten Disziplinen in neuster Zeit besonders durch die Arbeiten von F. Cornu (1909) und seinen Mitarbeitern eine bedeutsame Förderung mit der Einführung kolloidchemischer Gesichtspunkte erhalten zu haben, aber auch schon die Untersuchungen der Zoologen O. Bütschli (von 1895 an), sowie die neueren des Mediziners H. Schade (1909) haben wichtige Beiträge zur kolloidchemischen Analyse mineralogischer Probleme geliefert. Ganz Entsprechendes gilt für die Agrikulturchemie und vor allen Dingen für die Bodenkunde; Wissenschaften, die nach dem Urteil und den Untersuchungen schon von J. M. van Bemmelen, besonders aber von P. Ehrenberg (1908) eine ganz außerordentliche Förderung durch die Kolloidchemie erwarten können.

*f) Kolloidchemie und biologische Wissenschaften.* Vielleicht die engsten und vielseitigsten Beziehungen bestehen aber zwischen der Kolloidchemie und den biologischen Wissenschaften. Und zwar zeigt die Geschichte, daß nicht nur die Kolloidchemie ungemein befruchtend auf diese Wissenschaften gewirkt hat, sondern daß umgekehrt auch die reine Kolloidchemie gerade durch die biologischen Wissenschaften wesentliche und mannigfaltige Förderungen erhalten hat. Es ist dies leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Organismen und ihre Bestandteile fast ausschließlich aus Stoffen in kolloidem Zustande oder doch aus Reaktionsprodukten kolloider Komponenten bestehen. Diese Tatsache, die sich bei biologischen Untersuchungen beliebiger Art geradezu aufdrängt, erklärt das von jeher starke Bedürfnis der Biologen, die Erkenntnis des kolloiden Zustandes zu vertiefen und damit den großen Anteil der Biologen auch an der Entwicklung der reinen Kolloidchemie. In der Tat kann man bei nüchterner und bescheidenster Extrapolation von einer weiteren Entwicklung der Kolloidchemie und einer eingehenden Anwendung derselben auf biologische

Fragen Fortschritte in der Biologie erwarten, die vielleicht alles in den Schatten stellen, was Chemie und physikalische Chemie bisher für diese Wissenschaften haben leisten können. Denn offenbar ist auch z. B. die physikalische Chemie der molekular- und iondispersen Lösungen nicht im entferntesten den biologischen Systemen in dem Maße adäquat wie die Kolloidchemie. — Forscher, welche die Wichtigkeit dieser Beziehungen auf allgemein biologischem und physiologischem Gebiete anerkennen und weitgehendere Anwendungen der Kolloidchemie durchgeführt haben, sind F. Hofmeister, K. Spiro, Wo. Pauli, J. Loeb, R. Höber, R. S. Lillie, A. Matthews, H. Zangger, Wo. Ostwald und viele andere. In den medizinischen Wissenschaften vertreten entsprechende Anschauungen in der Immunitätslehre J. Bordet, H. Zangger, W. Biltz, J. A. Craw, Nicolle, Much, Siebert, K. Landsteiner, V. Henri, Wo. Pauli, Buxton und Teague usw., in der Pharmakologie und Therapie F. Hofmeister, Wo. Pauli, M. Ascoli, H. Schade u. a. Daß auch die Kolloidchemie eine große Rolle bei der Deutung der histologischen Färbungen spielt, zeigten u. a. M. Heidenhain, A. Fischer und besonders G. Mann. Nach dem übereinstimmenden Urteil aller dieser Forscher stehen wir aber zurzeit nur im allerersten Anfang einer Periode, mit der die biologischen Wissenschaften durch die Anwendung der Kolloidchemie in eine neue Epoche eintreten.

*g) Kolloidchemie, technische Künste und Industrien.*

Ebenso wichtig und mannigfaltig sind die Beziehungen der Kolloidchemie zu den technischen Künsten und Industrien. Uralte Handwerke wie die Färberei, Gerberei, die Glas-, Papier- und Seifenfabrikation arbeiten mit Kolloiden. Vielleicht am ehesten erkannten die Färber, daß die wissenschaftlichen Grundlagen ihres Gewerbes kolloidchemischer Natur sind. Schon in den ältesten wissenschaftlichen Arbeiten über den Färbevorgang<sup>1)</sup> finden sich Erörterungen über Fragen rein

<sup>1)</sup> Siehe z. B. P. Zacharias, Die Theorie der Färbevorgänge, Berlin 1908, und C. G. Schwalbe, Neuere Färbetheorien, Stuttgart 1907.

kolloidchemischer Natur. In neuerer Zeit sind die kolloidchemischen Grundlagen der Färberei besonders hervorgehoben worden von F. Krafft, C. von Georgiewics, P. Zacharias, W. Biltz, H. Freundlich und Losev, L. Pelet-Iolivet u. a. Daß auch ein großer Teil der Gerbevorgänge auf kolloidchemischen Erscheinungen beruhen, zeigten Th. Körner, P. von Schröder und vor allen E. Stiasny. Die kolloidchemischen Grundlagen der Seifenfabrikation wurden von F. Merklen und F. Goldschmidt erkannt. Kolloidphänomene des Zellstoffs bearbeitete C. G. Schwalbe.

Ganz besonders enge Beziehungen weist die Geschichte der Gummiindustrie mit der Entwicklung der Kolloidchemie auf. C. O. Weber, wohl der hervorragendste, weil vielseitigste Erforscher des Kautschuks, betonte in einer berühmten Abhandlung über die Theorie der Vulkanisation (1902) auf das ausdrücklichsste, daß die Fortschritte unserer Kenntnis von den bemerkenswerten physikalisch-chemischen Eigenschaften des Kautschuks auf das engste verbunden sind mit der Entwicklung unserer Kenntnisse des kolloiden Zustandes. Ja, der erste Teil der Arbeit C. O. Webers besteht in einer klaren Zusammenfassung der wichtigsten Resultate der damaligen Kolloidchemie. Das Hervortreten dieser Erkenntnis von der großen Bedeutung der Kolloidchemie gerade in den Gebieten der Kautschukindustrie und verwandter Zweige führte denn auch zu einer, in der Geschichte der Wissenschaften außerordentlich seltenen, wenn nicht einzigen Folge. Die Verleger der „Gummizeitung“, „Farbenzeitung“ und anderer technischer Fachblätter, die Herren Theodor Steinkopff und Georg Springer faßten nämlich im Jahre 1899 den Plan, eine Zeitschrift sowohl für die wissenschaftliche Kolloidchemie als auch für ihre Anwendungen herauszugeben und versuchten C. O. Weber als Redakteur derselben zu gewinnen. Ehe es zur Ausführung dieses Planes kam, starb C. O. Weber und erst 1906 erfolgte die Gründung der „Kolloidzeitschrift“, deren erster Jahrgang ebenfalls von einem Chemiker mit mehr technischen Interessen, von R. Ditmar geleitet wurde, bis die Herausgeberschaft in die Hände von Wo. Ostwald überging. Es gibt wohl kaum ein besseres Zeichen für die außerordentliche



praktische Bedeutung der Kolloidchemie als die Tatsache, daß die erste Zeitschrift für reine und angewandte Kolloidchemie nicht von einem Wissenschaftler und auch nicht einmal von einem chemischen Technologen, sondern von zwei allerdings ungewöhnlich weitblickenden Verlegern gegründet wurde.

In Kürze sei schließlich darauf hingewiesen, daß die physikalische Chemie des Gummis außer C. O. Weber noch R. Ditmar, V. Henri, D. Spence, P. Schidrowitz u. a. wichtige Fortschritte verdankt. Auf dem nahe verwandten Gebiet der Zelluloid- und künstlichen Seideindustrie ist besonders der Name B. Margosches zu nennen. Ein reines kolloidchemisches Gebiet ist auch die Leimindustrie, um deren wissenschaftliche Grundlegung sich besonders H. R. Procter verdient gemacht hat. Auf die Wichtigkeit der Kolloidnatur der Tone und der verschiedenen im Zement enthaltenen Stoffe wiesen W. Michaelis (Vater und Sohn), P. Rohland, Keppler u. a. hin. Auf Grund der Tatsache, daß ein sehr großer Teil der in den Abwässern enthaltenen Verunreinigungen sich in kolloidem Zustande befinden, zogen W. Biltz, O. Kröhnke, J. H. Johnston und andere Forscher wichtige praktische Folgerungen für die Technik der Abwasserreinigung. Um die Herausarbeitung der mannigfaltigen und bedeutsamen Kolloiderscheinungen in der Photographie erwarb sich Lüppo-Cramer besondere Verdienste. Schließlich zeigte in neuester Zeit D. Holde, daß die in der gesamten Technik so wichtigen Eigenschaften und Veränderungen der konsistenten Schmiermittel auf die kolloiden resp. dispersoiden Eigentümlichkeiten dieser Systeme zurückzuführen sind. Daß auch in der Stärke- und Klebstofffabrikation, in der Brauerei und Kelterei (H. Freundlich, F. Emslander, P. Ehrenberg usw.), beim Kochen und Backen usw., usw. Kolloidphänomene eine große Rolle spielen, sei hier nur angedeutet. —

Es ergibt sich aus diesem kurzen Überblick über die Beziehungen zwischen reiner und angewandter Kolloidchemie, daß man von der weiteren Entwicklung dieser Wissenszweige ganz selten weitgehende Förderungen in wissenschaftlicher und praktischer Beziehung erwarten darf, Förderungen, die in bezug

auf Mannigfaltigkeit z. B. den Erfolgen einer anderen physikalisch-chemischen Einzelwissenschaft, der Elektrochemie, nicht nur gleichkommen, sondern sie vielleicht in den Schatten stellen werden.

### § 13. Die Literatur der Kolloidchemie.

Die Literatur eines Wissenschaftszweiges setzt sich bekanntlich zusammen einerseits aus den Originalabhandlungen, die in der Regel das Fundament einer neuen Wissenschaft bilden, sowie andererseits aus den selbständig erscheinenden Publikationen, Monographien, Lehrbüchern usw. Hinzukommen die technischen Publikationen und insbesondere die Patentschriften. Naturgemäß sind die Originalabhandlungen einer Wissenschaft, die wie die Kolloidchemie so überaus verschiedenartige Wurzeln hat, in den verschiedensten Zeitschriften zerstreut. So finden wir grundlegende kolloidchemische Arbeiten in „Liebigs Annalen“, in den „Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft“, im „Journal für praktische Chemie“, in der „Zeitschrift für anorganische Chemie“, in der „Zeitschrift für physikalische Chemie“, in den „Annalen der Physik“, aber auch im „Archiv für Pharmakologie“ sowie in „Pflügers Archiv für die ges. Physiologie“ und in manchen andern biologischen Zeitschriften. Hinzukommen die zahlreichen Publikationen in Gesellschafts- und Akademieschriften sowie in den technischen Zeitungen, Patentberichten usw. Erst durch die 1906 erfolgte Gründung der „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide (Kolloid-Zeitschrift)“ ist ein Sammelorgan für diese außerordentlich zerstreute Literatur geschaffen worden. Diese Zeitschrift, von welcher der vierte Band dem Abschluß nahe ist, enthält außer wissenschaftlichen und technischen Originalabhandlungen, Patentberichten usw. vor allen Dingen eine große Zahl (z. Z. ca. 800) Referate über einschlägige Abhandlungen und Schriften.

Von den selbständigen Werken über Kolloidchemie seien die folgenden in chronologischer Reihenfolge angeführt, wobei insbesondere die Publikationen über die reine Kolloidchemie und ihre wissenschaftlichen Anwendungen berücksichtigt worden

sind. Doktordissertationen und ähnliche sich auf speziellere Gebiete beziehende selbständige Abhandlungen sind in diese Liste nicht aufgenommen worden.

---

O. Bütschli, Unters. über mikroskopische Schäume, Leipzig 1892.

Derselbe, Unters. über Strukturen, Leipzig 1898.

(Diese Schriften enthalten die grundlegenden Untersuchungen über die Struktur der Gallerten und über verwandte Probleme.)

G. Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901.

(Enthält u. a. in den Einleitungskapiteln die erste Zusammenstellung der Eigentümlichkeiten kolloider Systeme von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus.)

A. Lottermoser, Anorganische Kolloide, Stuttgart 1901.

G. Mann, Physiological Histology. Methods and Theory, Oxford 1902.

(Dieses Buch enthält ein Kapitel über „Colloids and coagulation“ im Umfange von 42 enggedruckten Seiten, das in muster-gültiger und auch heute noch lesenswerter Weise die damaligen allgemeineren Resultate der Kolloidchemie zusammenfaßte.)

A. Müller, Theorie der Kolloide, Leipzig-Wien 1903.

(Diese Schrift ist ein sehr geschicktes Sammelreferat über die damaligen Theorien des kolloiden Zustandes.)

Derselbe, Bibliographie der Kolloide, Hamburg-Leipzig 1904.

(Enthält die wichtigste Literatur bis inkl. 1903.)

R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905.

(Diese Schrift muß als eine der wichtigsten der Kolloidliteratur bezeichnet werden; sie stellt insbesondere eine Monographie der ultramikroskopischen Untersuchungen des Verfassers dar.)

R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe. 2. Aufl. Leipzig 1906.

(Das Kapitel: Kolloide gehört zweifellos zu den besten zusammenfassenden Darstellungen, die existieren.)

A. Cotton und H. Mouton, Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques, Paris 1906.

Wo. Pauli, Beziehungen der Kolloidchemie zur Physiologie, Leipzig 1906. (Vortrag.)

A. Müller, Allgemeine Chemie der Kolloide, Leipzig 1907.

(Dieses Buch, zurzeit die ausführlichste Darstellung der Kolloidchemie, enthält eine vortreffliche Wiedergabe der wichtigsten Arbeiten, weniger eine kritische Bearbeitung derselben.)

R. Zsigmondy, Über Kolloidchemie, Leipzig 1907. (Vortrag.)



H. Freundlich, Kapillarchemie und Physiologie. Dresden 1907.  
(Vortrag.)

Wo. Pauli, Kolloidchemische Studien am Eiweiß. Dresden 1908.  
(Vortrag.)

Carey Lea und Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide, Dresden 1908.

Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1908.

V. Pöschl, Einführung in die Kolloidchemie, Dresden 1908.

(Stellt eine kurze, besonders die anorgan. Kolloide berücksichtigende Übersicht dar.)

B. Szilard, Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie, Dresden 1908.

L. Michaelis, Physikalische Chemie der Kolloide in Korányi-Richter, Physikalische Chemie und Medizin II. Leipzig 1908.

(Besonders wertvoll wegen ausführlicher Darstellung der Adsorptionserscheinungen sowie der Beziehungen zwischen Medizin und Kolloidchemie.)

Wilh. Ostwald, Grundriß der allgem. Chemie, 4. Aufl. Leipzig 1909.  
(Enthält mehrere Kapitel über allgem. Kolloidchemie.)

Wo. Ostwald, Die wichtigsten Eigenschaften des kolloiden Zustandes der Stoffe in Oppenheimer: Handbuch der Biochemie usw. Jena 1909. (83 S.)

Weiterhin seien noch erwähnt die etwas ältere, aber die damalige Literatur fast erschöpfende vorzügliche Zusammenfassung von H. Aron, Über organische Kolloide, Biochem. Zentralblatt 4, 1905, sowie die zusammenfassenden Arbeiten von Wo. Pauli in Ergebn. d. Physiologie (hrsgb. von K. Spiro und L. Asher), Wiesbaden, von 1902 an. Schließlich ist das Erscheinen zweier neuer umfangreicher Werke über Kolloidchemie angezeigt worden, und zwar eines Werkes von H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, und eines solchen von The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe, Dresden.

---

II. Teil.

**Allgemeine Kolloidchemie.**  
(Theorie des kolloiden Zustandes.)

---





## **Viertes Kapitel:**

### **Allgemeine Topographie kolloider Systeme.**

#### **§ 14. Kolloide als heterogene Systeme.**

Kolloide Gebilde, im besonderen kolloide Lösungen, gehören in ihren typischen Vertretern zu den Systemen, welche die allgemeine physikalische Chemie als mehrphasig oder heterogen bezeichnet. Es ist dies das allgemeinste und wohl auch das sicherste Resultat der bisherigen Kolloidchemie.

Unter Phasen versteht man zunächst solche räumliche Gebiete eines der physikalisch-chemischen Betrachtung unterworfenen Gebildes, die in sich gleichförmig sind, von den anderen Gebieten des Gebildes jedoch durch sprungweise oder unstetige Übergänge geschieden werden. An diesen sprungweisen Übergängen erleiden in der Regel sehr viele und besonders die physikalischen Eigenschaften des Gebildes plötzliche Änderungen, so daß sich an diesen Stellen physikalische Trennungsflächen oder einfacher gesagt Oberflächen vorfinden. Es muß indessen darauf hingewiesen werden, daß in verschiedenen Fällen sehr verschiedene Eigenschaften sowie eine wechselnde Zahl von Eigenschaften sich in diesen Oberflächen sprungweise ändern können. Man ist also berechtigt, von verschiedenen Arten und Graden der Heterogenität zu sprechen. So können zwei Phasen optisch heterogen, elektrisch oder thermisch aber homogen sein. Auf der anderen Seite ändern sich an der Berührungsfläche einer flüssigen und festen Phase in der Regel weit mehr physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften als z. B. in der Oberfläche zweier (nicht mischbarer) flüssiger Phasen. Die Unterlassung der Angabe, welche Eigenschaften gemeint wurden, wenn man von der Heterogenität

kolloider Systeme sprach, ist zweifellos der Grund mancher Mißverständnisse in der Diskussion über die heterogene Natur der Kolloide gewesen. In gleicher Weise muß auch im Auge behalten werden, daß auch die allgemeine Beschaffenheit der Oberflächen nach der Art und der Anzahl der sich in ihr sprungweise ändernden Eigenschaften verschieden sein wird. Man kann in diesem Sinne z. B. die Oberfläche flüssig-flüssig als weniger „ausgesprochen“ bezeichnen als die Oberfläche flüssig-fest. In der Tat hat sich in der kolloidchemischen Literatur, wie weiter unten des öfteren erwähnt werden wird, das Bedürfnis nach einer solchen Unterscheidung gezeigt.

Unter heterogenen Systemen verstehen wir nun räumliche Kombinationen gleichzeitig vorhandener (koexistierender) Phasen. Es können dabei Kombinationen von lauter flüssigen, seltener lauter festen, sowie Kombinationen von festen, flüssigen und gasförmigen Phasen auftreten. Heterogene Systeme, die nur aus Gasphasen bestehen, sind, wenigstens auf die Dauer, nicht existenzfähig, da alle Gase miteinander mischbar sind.

### § 15. Kolloide als disperse heterogene Systeme.

In gewöhnlichen Fällen kann man die Zahl und die Formart der Phasen eines heterogenen Systems ohne weiteres makroskopisch bestimmen. Man denke z. B. an eine Lösung mit noch ungelöstem Bodenkörper. Von diesen makroheterogenen Systemen unterscheiden sich die Gebilde, zu denen die kolloiden Lösungen gehören, besonders durch folgende zwei Eigentümlichkeiten.

*a) Die Phasen berühren sich unter ausserordentlich grösser Oberflächenentwicklung oder -krümmung.* Zunächst ist der Wert der absoluten Berührungsfläche, d. h. die Anzahl der Quadratcentimeter usw., ein sehr großer. Viel wesentlicher und charakteristischer ist jedoch der Umstand, daß der Wert der spezifischen Oberfläche<sup>1)</sup>, des Quotienten aus Oberfläche

---

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 94, 251 (1903).

und Volum, in kolloiden Systemen außerordentlich groß ist. Man kann diese Eigentümlichkeit auch dadurch charakterisieren, daß man von einer großen Konzentration der Oberfläche im Volum resp. in der Volumeinheit spricht. — Die unmittelbare Anschauung würde in der Kleinheit der einzelnen Teile der Phasen das Charakteristikum dieser Art heterogener Systeme erblicken, und in der Tat spricht man auch gelegentlich von einer weitgehenden Zerkleinerung oder Zerteilung der Phasen. Indessen ist darauf aufmerksam zu machen, daß erst das gleichzeitige Vorhandensein einer großen Zahl kleiner Teile in einem relativ kleinen Volum die Eigentümlichkeiten derartiger Systeme hervorruft. Diese Erwägung zeigt auch, daß nicht so sehr der große Wert der absoluten als derjenige der relativen oder spezifischen Oberfläche hier in Frage kommt.

*b) Die Phasen sind innerhalb des Systems so verteilt, dass das ganze System äußerlich homogen erscheint.* In jedem, wenn auch nicht minimalen Volumteil besteht also die gleiche durchschnittliche Zusammensetzung. Offenbar ist diese zweite Eigentümlichkeit eng mit der unter a genannten verknüpft, da eine solche räumlich gleichmäßige Orientierung der Phasen nur beim Vorhandensein einer großen spezifischen Oberfläche möglich ist. Genauer gesagt wächst die Gleichmäßigkeit dieser Orientierung gleichsinnig mit dem Verteilungsgrade der Phasen.

Es sei hervorgehoben, daß die unter a genannte Eigenschaft wichtiger und charakteristischer für derartige Gebilde ist als die gleichmäßige räumliche Verteilung der Phasen. Allerdings hat sich der Begriff des „Kolloids“ oder richtiger der des „kolloiden Zustandes“ an der Hand der den räumlich homogenen Systemen entsprechenden Gebilde entwickelt, nämlich an der Hand der kolloiden Lösungen. Es gibt indessen auch Systeme, die in das Gebiet der Kolloidchemie gehören, und deren Phasen noch nicht oder aber nicht mehr gleichmäßig ineinander verteilt sind. Zu den ersteren Systemen gehören z. B. quellende Gebilde im Anfangsstadium oder nach Erreichung des Quellungsmaximums bei Vorhandensein eines Überschusses des Quellungsmittels; Systeme, deren räumlich homogene Beschaffenheit verloren geht, sind koagulierende kolloide Lö-



sungen. Offenbar führen aber z. B. die Vorgänge der Quellung zu räumlich homogenen Systemen, wobei homogen immer im obigen relativen Sinn zu verstehen ist; andererseits gehen die Koagulationsvorgänge von derartigen Systemen aus. Diese räumlich homogene Zukunft oder Abkunft bestimmt also die Zugehörigkeit von derartigen Gebilden zu der hier zu erörternden Systemklasse.

Es geht aus diesen Betrachtungen weiterhin hervor, daß die kolloiden Lösungen im Mittelpunkt der Kolloidchemie stehen und stets gemeint werden sollten, wenn man allgemein von „Kolloiden“ spricht. Von Graham ist in sehr zweckmäßiger Weise für diese räumlich homogenen Systeme auch die besondere Bezeichnung „Sol“ eingeführt worden. Im Gegensatz hierzu nennt man nach Graham Systeme räumlich homogener Herkunft oder Lösefähigkeit „Gele“.

Heterogene Systeme mit den genannten zwei Eigentümlichkeiten bezeichnet man vielleicht am besten mit einem von von Weimarn<sup>1)</sup> angegebenen Namen als Dispersoide. Synonyme Ausdrücke sind mikroheterogene (Bredig<sup>2)</sup>) und disperse heterogene Systeme (Wo. Ostwald<sup>3)</sup>). Das allgemeinste Ergebnis der bisherigen Kolloidforschung besteht also in der Einordnung der kolloiden Systeme in die allgemeine Klasse der Dispersoide resp. in der Erkenntnis, daß der kolloide Zustand der Stoffe ein besonderer Fall des dispersoiden Zustandes ist.

## § 16. Disperse Phase und Dispersionsmittel.

Bei näherer Betrachtung eines einfachen, z. B. zweiphasigen Dispersoids, etwa einer Suspension, erkennt man leicht, daß die zwei Phasen geometrisch oder gestaltlich voneinander verschieden sind. Am häufigsten setzt sich die eine Phase aus einer großen Anzahl einzelner Teilvolumina oder Teilphasen

---

<sup>1)</sup> P. P. von Weimarn, Koll. Zeitschr. 3, 26 (1908). — Allerdings verwendet hier P. P. von Weimarn diesen Namen in etwas anderem Sinne.

<sup>2)</sup> G. Bredig, Z. f. Elektrochem. 12, 589 (1906).

<sup>3)</sup> Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291, 331 (1907).

zusammen, die voneinander getrennt sind. Wegen der Gleichartigkeit dieser Teilphasen in den meisten und wichtigsten Eigenschaften pflegt man nur ihre Summe in Betracht zu ziehen, resp. als eine Phase zu bezeichnen. Die Teilphasen können wirklich oder in erster Annäherung Kugelgestalt, aber auch kristallinische Form besitzen; weiterhin können sie beweglich oder nicht beweglich sein. Die andere Phase ist in der Regel in sich zusammenhängend und trennt die meist schwebenden Partikel, Tröpfchen oder Bläschen der anderen Phase. Da diese beiden Phasen in der Kolloidchemie sehr oft unterschieden werden müssen, haben sie besondere Namen erhalten. Man nennt die fein verteilte zusammenhanglose Phase die disperse Phase; die andere zusammenhängende Phase, welche in gewöhnlichen Lösungen das Lösungsmittel darstellen würde, heißt bei kolloiden Systemen das Dispersionsmittel<sup>1)</sup>. Die englischen Autoren nennen die disperse Phase auch „internal phase“ im Gegensatz zur „external phase“, dem Dispersionsmittel. Die französischen Forscher unterscheiden zwischen „micelles, granules colloïdaux“ und „milieu extérieur“.

Diese normale und typische geometrische Beschaffenheit kann in manchen Fällen einem anderen komplizierteren Verhalten speziell der dispersen Phase Platz machen. Die letztere kann nämlich ebenfalls in sich zusammenhängend sein und in Form eines Fadenwerks, Netzes, Schwammes usw. das Dispersionsmittel durchziehen. Derartige Systeme werden z. B. in den Anfangsstadien mancher Koagulationsvorgänge gebildet (siehe z. B. § 22, 7 usw.). Unter diesen Umständen fällt offenbar die auf die geometrische Verschiedenheit begründete Unterscheidung zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel fort; höchstens wird man die im Überschuß vorhandene Phase als Dispersionsmittel bezeichnen.

Bei heterogenen Systemen von mehr als zwei Phasen sind naturgemäß die Verhältnisse viel mannigfaltiger. In den wichtigsten und typischen Fällen existieren mehrere disperse Phasen mit getrennten Teilphasen in einem gemeinsamen Dis-

---

<sup>1)</sup> Wo Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291, 331 (1907).

persionsmittel. So finden z. B. alle Reaktionen zwischen Kolloiden untereinander, wie sie etwa die Immunkörper zeigen, in einem gemeinschaftlichen Dispersionsmittel statt. Systeme, in denen eine der dispersen Phasen in sich zusammenhängend ist, während die andere aus einzelnen Teilphasen besteht, sind z. B. Membranen kolloider Herkunft, durch welche eine kolloide Lösung filtriert wird.

### § 17. Spezifische Oberfläche in Dispersoiden;

#### Dispersitätsgrad.

Oben wurde die außerordentlich große Oberflächenentwicklung der Phasen oder der hohe Wert ihrer spezifischen Oberfläche als Hauptcharakteristikum der Dispersoide angegeben. Es ist nun zu beachten, daß in einem zweiphasigen typischen Dispersoid folgende dreierlei spezifische Oberflächen zu unterscheiden sind:

1.  $\frac{\text{Absolute Oberfläche der gesamten dispersen Phase}}{\text{Gesamtolum der dispersen Phase}},$
  2.  $\frac{\text{Absolute Oberfläche des Dispersionsmittels}}{\text{Gesamtolum des Dispersionsmittels}},$
  3.  $\frac{\text{Absolute Oberfläche eines einzelnen Teilchens der dispersen Phase}}{\text{Volum eines einzelnen Teilchens der dispersen Phase}}.$
- Die zuerst genannte spezifische Oberfläche ist zweifellos die das System am besten charakterisierende. Bei Vorgängen innerhalb eines Dispersoids, die von Oberflächenänderungen begleitet werden, können alle drei, müssen aber stets zwei spezifische Oberflächen ihre Werte ändern. Verdünnt man z. B. eine Suspension von Quarzteilen, so ändern sich nur die erstgenannten zwei spezifischen Oberflächen. Allerdings variiert in kolloiden Systemen, wie weiter unten noch gezeigt werden wird (Kap. 17), nicht selten bei Konzentrationsänderungen auch die dritte spezifische Oberfläche oder die Größe der dispersen Teilchen. Bei Koagulationsvorgängen nehmen in der Regel alle drei spezifischen Oberflächen ab.

Von Interesse ist es nun, sich an der Hand eines Beispiels zu veranschaulichen, wie groß die Werte der absoluten und spezifischen Oberflächen in Dispersoiden sind, und be-



sonders, wie schnell diese Werte etwa bei immer weitergehender Zerteilung eines gegebenen Volums wachsen. Nehmen wir an, daß das zu zerteilende Volum Würfelgestalt hat und beibehält, so veranschaulicht Tab. 1 das Wachstum der gesamten und spezifischen Oberfläche bei dezimaler Zerteilung.

Tabelle 1.

Wachstum der Oberflächenwerte eines Würfels bei zunehmender dezimaler Zerteilung.

Seitenlänge	Anzahl der Würfel	Gesamt- oberfläche	Spezifische Oberfläche
1 cm	1	6 qcm	6
0,1 „	$10^3$	60 „	$6 \cdot 10^1$
0,01 „	$10^6$	600 „	$6 \cdot 10^2$
1 $\mu$	$10^9$	6000 „	$6 \cdot 10^3$
0,1 „	$10^{12}$	6 qm	$6 \cdot 10^4$
0,01 „	$10^{15}$	60 „	$6 \cdot 10^5$
1 $\mu\mu$	$10^{18}$	600 „	$6 \cdot 10^6$
0,1 „	$10^{21}$	6000 „	$6 \cdot 10^7$
0,01 „	$10^{24}$	6 qkm	$6 \cdot 10^8$

Nun vermögen wir auf optischem Wege mittelst des Ultramikroskops von Siedentopf und Zsigmondy (siehe später § 31, b) noch Teilchen von etwas weniger als  $10 \mu\mu$  Durchmesser zu differenzieren. Ein bis zur ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze zerteilter Würfel aus metallischem Golde würde also eine Gesamtoberfläche von über 60 qm und eine spezifische Oberfläche von  $6 \cdot 10^5$  besitzen. Schon an dieser Stelle gelangen wir in das Gebiet der „molekularen“ Dimensionen. So berechneten Lobry de Bruyn und Wolff<sup>1)</sup> für das Stärkemolekül einen ungefähren Durchmesser von  $5 \mu\mu$ . Könnte man einen Kubikzentimeter trockne Stärke molekular verteilen, d. h. im gewöhnlichen Sinne des Wortes „auflösen“, so würde die Stärke mit dem Lösungsmittel eine Gesamtoberfläche von mehreren 100 qm bilden. Ziehen wir weiterhin die Molekulardimensionen von Gasen und kristalloidgelösten Stoffen in Betracht, so erhalten wir unter Annahme des Mittel-

<sup>1)</sup> Lobry de Bruyn und Wolff, Rec. Trav. chim. Pays. Bas. 23, 155 (1904).

wertes  $1 \cdot 10^{-8}$  für den Moleküldurchmesser bei einem Kubikzentimeter gelösten Stoffes Werte von mehreren Quadratkilometern. So wäre etwa in 100 ccm einer Zuckerlösung von 10 Volumprozent eine „innere Oberfläche“ von ca. 50 Quadratkilometern „enthalten“, selbst wenn wir den Zuckermolekülen die denkbar kleinste relative Oberfläche, die Kugelform, zuschreiben würden. Machen wir endlich die Annahme, daß auch Ionen und Elektronen von ihrem Dispersionsmittel durch Oberflächen getrennt sind, und in der Tat muß eine elektrische Heterogenität oder elektrische Oberfläche mit Notwendigkeit angenommen werden, so erreichen die absoluten und besonders die spezifischen Oberflächen noch ungeheurere Werte.

Bekanntlich zeigen nun schon die Oberflächen fester und flüssiger Körper von gewöhnlichen Dimensionen eine ganze Reihe eigentümlicher Erscheinungen, deren Intensität gleichsinnig mit der absoluten und spezifischen Oberfläche der betreffenden Körper wächst. Es sei erinnert an die Verdichtungserscheinungen der Gase an festen Oberflächen, an die mannigfaltigen Wirkungen der Oberflächenspannung in Flüssigkeitsflächen, ferner daran, daß die Mehrzahl der elektrischen Erscheinungen sich an Oberflächen abspielen usw. Zu berücksichtigen ist dabei, daß weniger die absolute als die spezifische Oberfläche für das Zustandekommen dieser Erscheinungen verantwortlich zu machen ist. So treten z. B. die Kapillarercheinungen in größerem Maßstabe eben nur an stark gekrümmten Oberflächen auf. Weiterhin vergleiche man etwa die Wirkungen einiger Quadratmeter Platinblech oder z. B. den Einfluß der aus Platin bestehenden Gefäßwände auf ein Gasgemisch mit der Wirkung, die einige Milligramm Platinmohr von ungefähr gleicher absoluter, aber außerordentlich viel größerer spezifischer Oberfläche ausüben. Es ist mit Notwendigkeit anzunehmen, daß alle diese Erscheinungen, die schon bei gewöhnlichen Oberflächen beobachtet werden können, ganz außerordentlich an Intensität zunehmen, möglicherweise aber auch sich qualitativ ändern werden, falls es sich um Dispersoide mit derartigen immensen inneren Oberflächen

handelt. Es werden weiterhin auch Energiearten, welche in makroheterogenen Systemen eine so geringfügige Rolle spielen, daß sie vernachlässigt werden können, in Dispersoiden wesentliche Faktoren darstellen. Weiteres über die spezielle Energetik der Dispersoide siehe Kap. 6. —

Statt des Begriffes der spezifischen Oberfläche können wir auch den vielleicht etwas anschaulicheren des „Dispersitätsgrades“ einführen. Der Dispersitätsgrad nimmt also z. B. stark zu mit progressiver Zerteilung eines gegebenen Volums.

### § 18. Klassifikation der Dispersoide nach ihrem Dispersitätsgrade.

*a) Klassifikation nach Zsigmondy.* Offenbar kann der Dispersitätsgrad neben der Zahl der das System zusammensetzenden Phasen als Klassifikationsprinzip innerhalb der Dispersoide angewandt werden. Die Zahl der Phasen ist im allgemeinen für eine Systematik der Dispersoide und speziell der Kolloide relativ belanglos, da bei weitem die meisten und wichtigsten hierher gehörigen Systeme zwei- und dreiphasig sind. Andererseits gestattet der Dispersitätsgrad augenscheinlich eine viel feinere Einteilung dispersoider Systeme.

In der Tat ist nun auch von Zsigmondy<sup>1)</sup> eine Tafel entworfen worden, auf welcher disperse Systeme entsprechend ihrem Dispersitätsgrade klassifiziert werden. Es ergibt sich aus dieser Tafel, daß das Gebiet der Kolloide ungefähr eine Mittelstellung innerhalb der z. Z. bekannten Dispersoide einnimmt. Als untere Dispersitätsgrenze bezeichnet Zsigmondy einen Durchmesser der Teilchen von ca.  $1 \cdot 10^{-6}$   $\mu$ , d. h. eine spezifische Oberfläche der dispersen Phase von ca.  $5 \cdot 10^4$  (siehe Tab. 1). Der Wert  $0.1 \mu$  stellt ungefähr die äußerste Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit dar. Von hier aus beginnt nun nach Zsigmondy das Gebiet der kolloiden Lösungen und erstreckt sich bis zu einer Teilchengröße von etwa  $1 \mu$ , d. h. bis zu einem Werte der spezifischen Oberfläche oder bis zu einem Dispersitätsgrade von ca.  $5 \cdot 10^6$ . Die Gestalt der Teilchen ist dabei in allen Fällen ungefähr kugelförmig angenom-

<sup>1)</sup> R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena (1905). 22.



men worden. Der Wert  $1\ \mu\mu$  ist ungefähr der kleinste Teilchendurchmesser, welcher auf ultramikroskopischem Wege beobachtet werden kann (siehe § 31, b). Der Dispersitätsgrad kolloider Lösungen variiert also nach dieser Aufstellung zwischen  $5 \cdot 10^4$  und  $5 \cdot 10^6$ .

Von H. Siedentopf<sup>1)</sup> ist für die einzelnen Teilphasen typischer Dispersoide eine Nomenklatur ausgearbeitet worden, welche sich auf ihren Dispersitätsgrad bezieht. Mikroskopisch sichtbare Teilchen heißen „Mikronen“, die nur auf ultramikroskopischem Wege sichtbar zu machenden Teilchen „Submikronen“. Die disperse Phase kolloider Lösungen würde sich also aus Submikronen zusammensetzen. Endlich läßt sich auf mehreren Wegen noch die Existenz von Teilchen nachweisen, von deren Größe man nur weiß, daß sie unterhalb der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegt, mit andern Worten geringer als  $1\ \mu\mu$  ist. Diese Teilchen, zu welchen also Moleküle und ihre Teilprodukte gehören, nennt man „Amikronen“.

*b) Erweiterte Klassifikation der Dispersoide nach dem Dispersitätsgrad.* Aus der Einteilung von Zsigmondy geht nun hervor, daß sowohl die Dispersoide von ganz geringem als auch von ganz besonders großem Dispersitätsgrade nicht zu den im vorliegenden Buche speziell zu behandelnden Systemen gehören. Es ist daher zweckmäßig, diese extremen Dispersoide mit besonderen Namen zu bezeichnen. Dispersoide von einem geringeren Dispersitätsgrad als  $5 \cdot 10^4$ , also mikroskopische Suspensionen, Emulsionen und Schäume, sollen „eigentliche oder grobe Dispersionen“, Dispersoide von einem höheren Dispersitätsgrade als  $5 \cdot 10^6$  „Molekulardispersoide“ genannt werden. Offenbar entsprechen die Molekulardispersoide ungefähr den „Kristalloiden“ von Th. Graham. Da diese letztere Bezeichnung indessen auf Voraussetzungen beruht, welche nicht oder nicht unmittelbar mit dem Dispersitätsgrad der betreffenden Systeme verknüpft sind, so ist der andere voraussetzungslosere Ausdruck vorzuziehen. Be-

---

<sup>1)</sup> H. Siedentopf, Berl. klin. Woch. 1904, Nr. 32.

rücksichtigt man endlich die Existenz der freien Ionen in Lösungen, so erhalten wir Systeme, die nach einem Vorschlag von The Svedberg<sup>1)</sup> als „iondispers“ oder als „iondispersoide“ bezeichnet werden.

Weiterhin ergibt sich, daß auch innerhalb des von Zsigmondy für die Kolloide vorgesehenen Rahmens die spezifische Oberfläche innerhalb der Grenzen  $5 \cdot 10^4$  und  $5 \cdot 10^6$  variieren kann. Man sollte also auch die Existenz von kolloiden Lösungen mit verschiedener Teilchengröße erwarten. In der Tat entspricht auch die Erfahrung dieser Erwartung in weitgehendem Maße. Es haben nicht nur verschiedene kolloide Lösungen im allgemeinen einen sehr verschiedenen Dispersitätsgrad, sondern es gelingt, ein und denselben Stoff in sehr verschieden feiner Zerteilung in einem Dispersionsmittel entstehen zu lassen. Als Beispiel sei eine Reihe wässriger Golddispersoide angeführt, welche letztere von Zsigmondy<sup>2)</sup> besonders ausführlich untersucht wurden.

Tabelle 2.

Wässrige Golddispersoide von verschiedenem Dispersitätsgrad.

Bezeichnung der Lösung <sup>3)</sup>	Farbe des Dispersoids	Berechnete mittlere Teilchengröße in $\mu\mu$
Au <sub>73</sub> <sup>a</sup>	rosa	ca. 6
Au <sub>92</sub>	hochrot	ca. 10
Au <sub>97</sub>	hochrot	15.3
Au <sub>92</sub> <sup>b</sup>	hochrot	17
Au <sub>91</sub> <sup>a</sup>	violettrot	ca. 23
Au <sub>83</sub> <sup>a</sup>	violettrot	32
Au <sub>2</sub>	purpurrot	38
Goldsuspension a	violettrot	45
„ b	hellviolett	95
„ c	bläulich	130

<sup>1)</sup> The Svedberg, Stud. z. Lehre v. d. koll. Lösungen. Nov. Act. R. Soc. Scient. Upsaliensis, Ser. IV, II, 1 (1907).

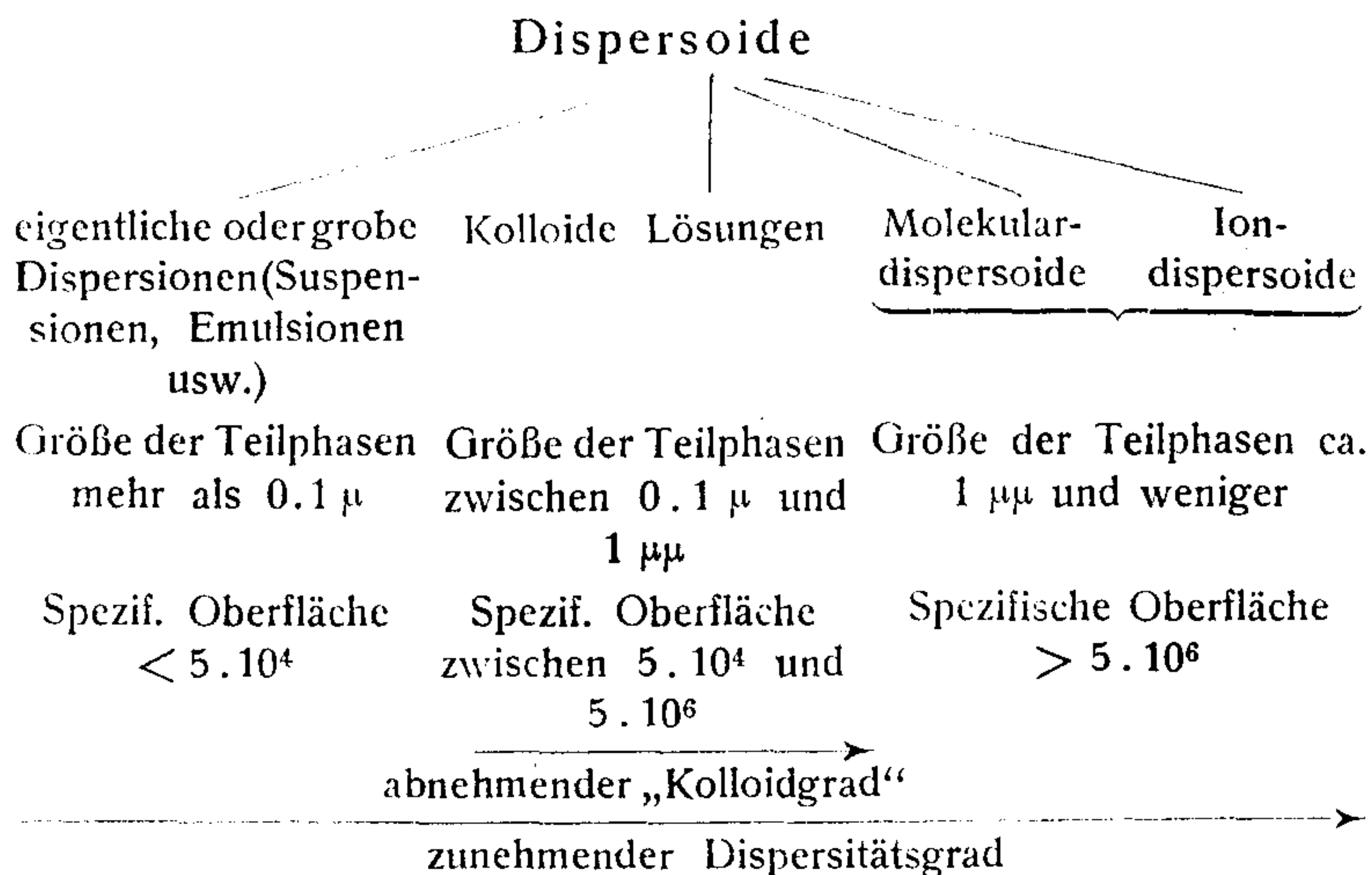
<sup>2)</sup> R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis d. Kolloide, Jena (1905). 104.

<sup>3)</sup> Die Bezeichnungen der Lösungen sind von Zsigmondy (l. c.) übernommen worden.

Zu dieser Tabelle sei noch bemerkt, daß Zsigmondy auch Golddispersoide herstellen konnte, deren Teilchengröße nicht mehr bestimmbar war, so daß sie weniger als  $6 \mu\mu$  betragen mußte.

In der kolloidchemischen Literatur wird dieser Variabilität des Dispersitätsgrades innerhalb der für kolloide Lösungen charakteristischen Grenzen dadurch Rechnung getragen, daß man von „starker und schwacher Kolloidität“, von einem verschiedenen „Kolloidgrad“, von „wenig, mittel, hoch, vollständig usw. kolloiden“ sowie von „grob dispersen, hoch, stark und fein dispersen“ usw. Systemen spricht. Es ist dabei zu beachten, daß z. B. hoch und vollständig kolloid gleichbedeutend ist mit wenig oder grob dispers.

Folgendes Schema veranschaulicht unter Berücksichtigung dieser Erweiterungen die Klassifikation der Dispersoide nach ihrem Dispersitätsgrade:



Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch vielfach disperse Systeme existieren, in welchen die einzelnen Teilphasen eine verschiedene Größe haben, resp. bei denen der Dispersitätsgrad der dispersen Phase als zusammengesetzt bezeichnet werden muß. Solche Systeme sind nach den Unter-



suchungen von L. Michaelis<sup>1)</sup> z. B. wässrige Lösungen von Farbstoffen wie Fuchsin, Methylviolett usw., Systeme, in denen außer einer mikroskopisch wahrnehmbaren dispersen Phase noch eine ultramikroskopische resp. molekulardisperse Phase vorhanden ist. Ein analoges Verhalten gilt sehr wahrscheinlich auch für viele Eiweißlösungen, wie z. B. aus den Ultrafiltrationsversuchen (s. § 31, a, 2) hervorgeht; aber auch in Goldhydrosolen besitzen die einzelnen z. B. ultramikroskopisch feststellbaren Teilchen häufig sehr verschiedene Größe. Es ergibt sich hieraus, daß man in praxi nur von einem durchschnittlichen Dispersitätswerte wird sprechen können. Daß die gleichzeitige Existenz von Teilphasen verschiedener Größe für manche kolloidchemische Fragen wie z. B. für die Stabilitätsbedingungen von großer Wichtigkeit ist, wird weiter unten näher erörtert werden (siehe § 60, e).

*e) Mängel dieses Klassifikationsprinzips.* Zu dieser Klassifikation der Dispersoide gemäß ihrem Dispersitätsgrade sind noch folgende Bemerkungen zu machen.

Theoretisch ist der Dispersitätsgrad offenbar eine stetig veränderliche Größe. Infolgedessen sind alle Übergangswerte zwischen den einzelnen Klassen der Dispersoide durchaus denkbar. Es ist nun von großer Wichtigkeit, daß speziell die Übergangswerte zwischen dem Gebiet der kolloiden Lösungen und einerseits den Molekulardispersoiden, andererseits den groben Dispersionen nicht nur theoretisch denkbar sind, sondern auch experimentell nachgewiesen werden können. Dies geht bereits aus der Tab. 2 hervor, an deren oberes Ende sich Golddispersoide anschließen, deren Teilchengröße bereits molekulare Werte besitzt, während sich am unteren Ende schon mikroskopisch auflösbare Suspensionen befinden. Ganz analoge Serien von Dispersoiden, deren Dispersitätsgrad nach beiden Seiten über das Gebiet der kolloiden Lösungen hinaus variierte, stellten schon früher Picton und Linder<sup>2)</sup> her. Es waren

---

<sup>1)</sup> L. Michaelis, Deutsche medicin. Wochenschr. 1904, Nr. 24; Virchows Arch. 179, 195 (1905).

<sup>2)</sup> Picton und Linder, J. Chem. Soc. 61, 148 (1892); ibid. 67, 63 (1895).

dies wässrige Dispersoide von Arsentrisulfid, deren Teilchengröße zwar nicht direkt bestimmt werden konnte, deren stark variierender Dispersitätsgrad aber aus anderen Versuchen deutlich hervorging.

Angesichts dieser experimentellen Tatsachen ergibt sich, daß die Klassifikation der Dispersoide gemäß ihrem Dispersitätsgrade eine willkürliche ist. Man könnte mit einiger Berechtigung z. B. Klassen von Dispersoiden aufstellen, deren Dispersitätsgrade etwa um eine Zehnerpotenz voneinander verschieden sind. Während man also theoretisch durchaus die Willkür der vorgeschlagenen Klassifikation hervorheben muß, so ergibt sich auf der andern Seite zweifellos eine praktische Rechtfertigung der vorgeschlagenen Abgrenzungen. Die angegebenen Dispersitätswerte sind nämlich darum gewählt worden, weil sich bei ihnen andere Eigenschaften dispersoider Systeme in auffälligem Maße sprungweise ändern. So hört bei einem Durchmesser von  $0.1 \mu$  nicht nur die mikroskopische Sichtbarkeit, d. h. die Möglichkeit einer direkten Bilderzeugung auf, sondern Dispersoide verlieren in diesem Dispersitätsgebiete die Fähigkeit zur Diffusion, werden dialysierbar, zeigen nicht mehr Veränderungen des Gefrier- und Siedepunktes ihrer Dispersionsmittel usw. Auf der andern Seite nehmen die genannten Eigenschaften einen sehr plötzlichen und steilen An- oder Abstieg, wenn man sich den molekularen Dimensionen nähert. Diese unstetigen Änderungen anderer Eigenschaften sind also die eigentlichen Grundlagen für die Klassifikation der Dispersoide nach ihrem Dispersitätsgrade. Daß andererseits auch eine zahlenmäßige Charakterisierung der Dispersoide nach ihrem Dispersitätsgrade von großer Wichtigkeit ist, geht schon daraus hervor, daß die Dispersität ganz allgemein als Hauptcharakteristikum der hier zu besprechenden Gebilde angesehen werden muß.

*d) Uebergangerscheinungen.* Die Uebergangerscheinungen zwischen den einzelnen Klassen von verschiedenem Dispersitätsgrad sind aus mehreren Gründen von ganz besonderem Interesse. Unsere Kenntnisse von den Eigenschaften dispersoider Systeme verteilen sich zurzeit so, daß wir viel



von typischen Molekulardispersoiden, etwas weniger von typischen Kolloiden und vielleicht noch weniger von typischen groben Dispersionen wissen. Ganz vernachlässigt aber sind die nicht typischen Vertreter aller drei Klassen, d. h. die Übergangserscheinungen einerseits zwischen groben Dispersionen und Kolloiden, andererseits zwischen Kolloiden und Molekulardispersoiden. Diese Sachlage hat ihre historischen Gründe. Bekanntlich war der Begründer der Kolloidchemie Th. Graham von den Verschiedenheiten zwischen typischen Kolloiden und typischen Molekulardispersoiden so durchdrungen, daß er beiderlei Systeme als „verschiedene Welten der Materie“ bezeichnete und sich dementsprechend bemühte, beide Systemklassen möglichst im Gegensatz zueinander zu charakterisieren. Die große Mehrzahl seiner Nachfolger folgte ihm auf diesem Wege, und bis in die neuste Zeit finden sich Bemühungen, möglichst scharfe Unterschiede speziell zwischen Kolloiden und Molekulardispersoiden aufzufinden. Das Resultat dieser Untersuchungen war ein negatives, indem nämlich aus ihnen gerade die Nichtexistenz eines scharfen Unterschiedes folgte. Gleichzeitig aber war dies Resultat der Ausgangspunkt und die Grundlage für die Aufstellung des Begriffes Dispersoid und damit für eine rationale Systematik dieser Gebilde. Allerdings muß betont werden, daß auch noch heute sehr wenig Untersuchungen vorliegen, deren ausgesprochener Zweck das Studium dieser Übergangserscheinungen und speziell der Änderungen ist, welche die einzelnen physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften bei stetiger Variation des Dispersitätsgrades erleiden.

In den speziellen Kapiteln des vorliegenden Buches soll versucht werden, auch auf diese Übergangserscheinungen, soweit dieselben bekannt geworden sind, hinzuweisen (siehe auch § 11).

---



## Fünftes Kapitel.

### **Der Einfluß der Formart der dispersen Phasen auf die Eigenschaften kolloider Systeme.**

#### **§ 19. Klassifikation der Dispersoide nach der Formart ihrer Phasen.**

*a) Die Formart der dispersen Phasen als Klassifikationsprinzip.* Bei praktischer Durchführung der im vorigen Paragraphen gegebenen Klassifikation der Dispersoide gemäß ihrem Dispersitätsgrad erweist es sich nun, daß dies Prinzip in vielen Fällen nicht dazu ausreicht, bestimmte Dispersoide eindeutig zu charakterisieren. Es treten Fälle ein, in welchen z. B. zwei Dispersoide zwar bezüglich der Teilchengröße ihrer dispersen Phasen übereinstimmen, in vielen anderen und wichtigen Eigenschaften aber so sehr voneinander verschieden sind, daß die Übereinstimmung grade des Dispersitätsgrades nur als nebensächlich erscheint. Man vergleiche z. B. eine Suspension von Quarz- oder Kaolinpartikeln in Wasser, mit einer wässrigen Ölemulsion, deren Tröpfchen dieselbe durchschnittliche Größe besitzen wie die Partikel der erstgenannten Systeme. Besonders aber erweist sich eine Charakterisierung gemäß dem Dispersitätsgrade für das Gebiet der Kolloide als vielfach unzulänglich. Dies liegt zunächst schon daran, daß das Gebiet variierender Dispersität, welches den kolloiden Systemen zugewiesen ist, an und für sich relativ eng ist. Nach der Klassifikation von Zsigmondy, die auch dem obigen Schema zugrunde liegt, kann innerhalb des kolloiden Gebietes der Dispersitätsgrad nur zwischen  $5 \cdot 10^4$  und  $5 \cdot 10^6$  variieren, während das Gebiet der groben Dispersionen sowie das der Molekular- und Iondispersoide nur einseitig begrenzt ist. Sodann aber findet man kolloide Lösungen, welche zwar die gleiche

oder eine ähnliche Teilchengröße aufweisen, sonst aber so vielfach verschieden voneinander sind, daß die Übereinstimmung grade des Dispersitätsgrades wieder nur als zufällig oder nebensächlich erscheint. Man hat sich also noch nach einem weiteren Klassifikationsprinzip umzusehen, welches unabhängig von der Teilchengröße ist und das bisher besprochene Prinzip ergänzt. Ein solches liegt nun in der Tat sehr nah.

Von der im vorigen Kapitel ausführlich besprochenen Erkenntnis der Heterogenität oder Mehrphasigkeit kolloider Systeme aus erhebt sich unmittelbar die Frage nach der Formart (dem Aggregatzustand) der die Systeme bildenden Phasen. Offenbar können Dispersoide außer nach der Zahl und dem Dispersitätsgrade ihrer Phasen auch nach der Formart der letzteren klassifiziert werden. Theoretisch wäre eine solche Klassifikation als den andern beiden Einteilungen vollkommen gleichwertig anzusehen. Überlegt man sich aber, daß mit der Formart einer Phase sich stets eine ganze Anzahl von Eigenschaften gleichzeitig und im Zusammenhang miteinander ändern, so erscheint eine Klassifikation gemäß der Formart natürlicher als eine Einteilung von Systemen gemäß nur einer, einigermaßen willkürlich herausgegriffenen Eigenschaft. Man kann a priori vermuten, daß eine Klassifikation gemäß der Formart der „natürlichen Verwandtschaft“ oder dem „Habitus“, oder, was dasselbe besagt, der Mehrzahl der Eigenschaften dispersoider Systeme besser gerecht werden wird, als eine Einteilung nach einem „künstlichen“ System, die, ähnlich wie das Linnésche System in der Botanik, gelegentlich zu Trennungen verwandter und zu Vereinigungen fremder Systeme führen muß. In der Tat wird sich aus den folgenden Abschnitten auch ergeben, daß die Einteilung dispersoider und ganz besonders kolloider Systeme gemäß der Formart ihrer Phasen wenigstens so wichtig ist wie ihre Charakterisierung auf Grund ihres Dispersitätsgrades.

*b) Klassifikation der Dispersoide nach der Formart der Phasen.* Die wichtigsten hier in Betracht kommenden Dispersoide sind zweiphasig. Durch Kombination der drei Formarten zu zweit ergeben sich die folgenden Möglichkeiten:

- |           |            |            |
|-----------|------------|------------|
| 1. F + F  | 4. Fl + F  | 7. G + F   |
| 2. F + Fl | 5. Fl + Fl | 8. G + Fl  |
| 3. F + G  | 6. Fl + G  | [9. G + G] |

Es bedeutet F feste Phase, Fl flüssige und G gasförmige Phase. Zu berücksichtigen ist, daß sowohl die Formart der dispersen Phase als auch die des Dispersionsmittels variieren kann.

Für ein Dispersoid von der Zusammensetzung G + G existiert kein reales Beispiel, da sich Gase bekanntlich freiwillig und vollständig mischen. Beispiele für die anderen Klassen sind: 1. F + F. Einlagerungen fremder Partikel in vielen Mineralien (Mikrolithe usw.), Kohlenstoffpartikel in Eisen, färbende Einlagerungen in Steinsalz, Edelsteinen usw., „feste“ kolloide Lösungen, Mischkristalle, feste Lösungen. — 2. F + Fl. Flüssige Einlagerungen in vielen Mineralien, Okklusions-, Inklusions- und Kristallisationswasser. — 3. F + G. Gaseinschlüsse in vielen Mineralien (Meerschaum, Bimsstein, Laven, Tuffe usw.), Lösungen von Gasen in festen Körpern (Wasserstoff in Eisen usw.). — 7. G + F. Rauch z. B. Zigarettenrauch, erkaltender Salmiakdampf, kosmischer Staub usw. — 8. G + Fl. Nebel z. B. im Verflüssigungspunkte der Gase, in Kondensation begriffener Wasserdampf, atmosphärische Nebel, Metallnebel (Lorenz) usw.

Die bei weitem wichtigsten und besonders für die Kolloidchemie in Frage kommenden Klassen der Dispersoide sind die unter 4, 5 und 6 genannten. Das Dispersionsmittel ist in allen drei Fällen flüssig und im dritten gasförmig. Die bekanntesten Vertreter dieser Klasse von Dispersoiden sind die groben Dispersionen: Suspensionen, Emulsionen und Schäume.

*c) Uebergangserscheinungen.* Bei näherer Betrachtung ergibt sich, daß auch gemäß diesem Klassifikationsprinzip Übergangsformen denkbar sind. Dies gilt besonders für den Übergang fest-flüssig, der bekanntlich viel häufiger und leichter stetig erfolgt als der Übergang flüssig-gasförmig. So kann ein und dasselbe Dispersoid je nach der Temperatur eine Suspension oder eine Emulsion darstellen. Einige Tropfen Mastix oder Kolophonium geben z. B. mit viel Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine Suspension; erwärmt man das System



bis zum Schmelz- oder „Erweichungs“punkt des Harzes, so entsteht ein Gemisch zweier flüssiger Phasen oder eine Emulsion. Die Schwierigkeit, eine scharfe Grenze zwischen Suspensionen und Emulsionen zu ziehen, ist identisch mit der allgemeinen, eine scharfe Definition des festen Zustandes im Gegensatz zum flüssigen aufzustellen. Als einzige Kriterien des festen Zustandes können speziell nach der Entdeckung der flüssigen Kristalle und kristallinen Flüssigkeiten nur der sehr große Wert der inneren Reibung und vor allem das Fehlen einer freien Oberflächenspannung, die wie bei Flüssigkeiten unter normalen Umständen die Gestalt der Phasen bestimmen würde, bezeichnet werden. Das letztere Kriterium wird auch in der Mehrzahl der Fälle eine Unterscheidung zwischen Suspensionen und Emulsionen ermöglichen. Setzt sich die disperse Phase aus kugel- oder tropfenförmigen Gebilden zusammen, die insbesondere die Fähigkeit des Verschmelzens zu neuen Gebilden mit sog. Minimalflächen besitzen, so werden wir diese Systeme als Emulsionen bezeichnen. Es ist dabei gleichgültig, ob diese Tröpfchen z. B. optisch vektorial, d. h. flüssig-kristallinisch sind. Andererseits werden wir auch solche Systeme als Suspensionen charakterisieren, deren disperse Phase sich nicht in erkennbarer Form kristallinisch erweist, falls derselben nur die Fähigkeit abgeht, bei Berührung freiwillig unter Minimalflächenbildung zu verschmelzen.

## § 20. Kolloide Systeme als Suspensoide und Emulsoide.

Erkennt man die Heterogenität kolloider Systeme an, so ist man gezwungen, sich Rechenschaft auch über die Formart ihrer Phasen zu geben. Augenscheinlich kommen dabei nur Dispersoide mit flüssigem Dispersionsmittel in Betracht.

Von den zu dieser Klasse gehörenden drei Systemtypen scheidet zunächst der Typus Fl+G aus, da derartige Systeme (Schäume mit außerordentlich kleinen Bläschen) jedenfalls nicht zu den typischen Vertretern der Kolloide gehören. Damit soll nicht gesagt werden, daß derartige Gebilde vollkommen unbekannt oder nicht existenzfähig wären. Mit großer Wahr-

scheinlichkeit beruhen die Trübungen, welche Flüssigkeiten im kritischen Verdampfungsgebiete zeigen, auf der Entstehung großer Mengen von Gasbläschen von einem außerordentlich großen Dispersitätsgrade. Ein näherer Vergleich der Eigenschaften dieser Systeme mit anderen Dispersoiden ist bisher noch nicht durchgeführt worden, obschon das optische Verhalten, der Einfluß der Gefäßwände u. a. deutlich die engen Beziehungen zwischen diesen Systemen und Dispersoiden demonstriert. Auch die theoretische wie experimentelle Verwandtschaft der Erscheinungen im kritischen Verdampfungsgebiete mit anderen kritischen Erscheinungen, speziell den kritischen Trübungen von Flüssigkeitsgemischen, läßt einen solchen Vergleich als fruchtbringend erscheinen, da sich bereits große Ähnlichkeiten zwischen den letzteren Systemen und gewissen kolloiden Lösungen ergeben haben (siehe § 22).

Für die Charakterisierung der kolloiden Lösungen gemäß der Formart ihrer Phasen bleiben also nur Systeme von der Zusammensetzung  $Fl + F$  und  $Fl + Fl$  übrig. Man sollte gemäß dieser Klassifikation erwarten, zwei Klassen von Kolloiden anzutreffen, und die hier zu behandelnde Frage präzisiert sich nach den Beziehungen zwischen Suspensionen und Emulsionen einerseits und kolloiden Lösungen andererseits. Es wäre möglich, daß die genannten groben Dispersionen, natürlich bei einer entsprechenden Steigerung ihres Dispersitätsgrades, zu zwei Typen kolloider Lösungen überleiten würden. Ganz allgemein kann schon die Frage, welche Eigenschaften diese Systeme bei weitgehender Zerteilung ihrer dispersen Phasen annehmen, als interessant bezeichnet werden.

In der Tat hat sich nun in neuerer Zeit ganz unabhängig von allen theoretischen Vorstellungen auf rein empirischem Wege die Existenz zweier Klassen kolloider Lösungen ergeben, die in vielen Beziehungen recht verschiedenartig sind. Als Repräsentanten dieser zwei Typen kolloider Lösungen seien einerseits die Zsigmondyschen wässerigen Golddispersoide, andererseits Eiweiß- oder Gelatinelösungen genannt. Es existieren in der Literatur verschiedene Namen für diese beiden Kolloidklassen, insofern als von verschiedenen Forschern ver-



schiedene Eigenschaften zur Kennzeichnung derselben herangezogen wurden. V. Henri<sup>1)</sup> nennt sie „stabile“ und „instabile“ Kolloide, J. Perrin<sup>2)</sup> „hydrophile“ und „hydrophobe“ Kolloide resp. auch „hydrosols stables et colloides hydrophiles“, A. Noyes<sup>3)</sup> „colloidal solutions“ und „colloidal suspensions“, Freundlich und Neumann<sup>4)</sup> endlich „lyophile“ und „lyophobe“ Kolloide. Diese Namen beziehen sich nun entweder auf einzelne besonders auffällige Verschiedenheiten oder aber sind der Ausdruck gewisser theoretischer Vorstellungen. Auf breiterer experimenteller Grundlage charakterisierte besonders A. Noyes (l. c.) diese zwei Kolloidklassen. Den einen Typus bezeichnete er als „viscous, gelatinizing, colloidal mixtures, not (easily) coagulated by salts“, den anderen als „non-viscous, non-gelatinizing, but readily coagulable mixtures“. Es fragt sich nun, ob in der Tat diese zwei Klassen kolloider Lösungen den theoretisch gefolgerten Dispersoiden von der Zusammensetzung  $Fl + F$  und  $Fl + Fl$  entsprechen.

Schon aus den theoretischen Vorstellungen, welche zu den Ausdrücken „lyophob“ und „lyophil“ geführt haben, ergibt sich zweifellos eine enge Verknüpfung der Verschiedenheiten derselben mit der Formart der dispersen Phase. Dies gilt besonders für die Charakterisierung der „lyophilen“ Kolloide als Systeme von der Zusammensetzung  $Fl + Fl$ . Denn die Bezeichnungen der dispersen Phase als „stark gequollene Partikel“ oder als „mit einer großen Zahl von Flüssigkeitsmolekülen verbundene Teilchen“ weisen mehr oder weniger deutlich auf ihre flüssige Formart hin. Äußerungen wie die von Perrin<sup>5)</sup>: „Un granule d'hydrosol stable contiendrait une très forte proportion d'eau, 90% par exemple“ können kaum anders aufgefaßt werden. Wird man in diesen Äußerungen also schon eine Annäherung an die Charakteristik der zwei Kolloidklassen gemäß der Formart ihrer dispersen Phasen erblicken können,

---

<sup>1)</sup> V. Henri, Z. physik. Ch. 51, 29 (1905).

<sup>2)</sup> J. Perrin, J. Chim. Phys. 3, 50 (1905).

<sup>3)</sup> A. Noyes, Amer. Chem. J. 27, 85 (1905).

<sup>4)</sup> H. Freundlich und W. Neumann, Koll.-Z. 3, 80 (1908).

<sup>5)</sup> J. Perrin, l. c. 84, 87.



so muß doch betont werden, daß eine eingehende und auf Grund der experimentellen Verschiedenheiten zwischen flüssig-festen und flüssig-flüssigen Dispersoiden beruhende Charakterisierung erst in neuster Zeit durchgeführt worden ist. Dies gilt speziell für die Klasse der „lyophilen“ Kolloide.

## § 21. Charakteristik der Suspensoide.

*a) Aeltere Untersuchungen.* Die Charakterisierung der als „instabil, lyophob“ usw. bezeichneten Kolloidklasse als Dispersoide von der Zusammensetzung  $Fl + F$  hat sich im Verlaufe der Kolloidforschung als eine fast „selbstverständliche“ Folgerung der Eigenschaften dieser Systeme ergeben. Die Ähnlichkeiten zwischen Metallhydrosolen, Metallsulfidsolen usw. und groben Dispersionen von der Zusammensetzung  $Fl + F$  sind so groß, und die Beziehungen zwischen ihnen so eng und auffällig, daß schon vor der Aufstellung des Begriffes „Kolloid“ B. J. Richter<sup>1)</sup>, M. Faraday<sup>2)</sup> und J. Berzelius<sup>3)</sup> die ersteren Systeme als Suspensionen von Partikeln aufgefaßt haben, welche von derselben „Natur“ wie das „regulinische“ Metall usw. seien. Speziell B. J. Richter zeigte schon 1802 in ausführlicher Weise, daß sich das Gold in den bekannten „wässerigen Lösungen“ nicht in Form irgend einer chemischen Verbindung und daher in irgendeinem unbekannten Molekularzustande befindet, sondern daß es in fein zerteiltem metallischem, also festem Zustande in diesen Lösungen vorhanden sein muß. Dieser Schluß wurde später bekanntlich von Faraday und Zsigmondy bestätigt, sowie von anderen Forschern auch auf andere Metallhydrosole usw. erweitert.

*b) Analogien zwischen groben Suspensionen und „lyophoben“ Kolloiden.* Auf Grund der neueren Ergebnisse lassen sich als wichtigste Übereinstimmungen zwischen „lyophoben“ Kolloiden und groben Suspensionen folgende Punkte hervor-

---

<sup>1)</sup> B. J. Richter, siehe Wilh. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 4, 5 (1909).

<sup>2)</sup> M. Faraday, Philos. Mag. [4] 14, 401, 512 (1859).

<sup>3)</sup> J. Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 2. Aufl. 1823, 2, 244.

heben<sup>1)</sup>: Wie Suspensionen lassen sich Metallhydrosole usw. vielfach durch Zentrifugieren zur Abscheidung bringen. Der gebildete Niederschlag hat die Eigenschaften eines feinen festen Pulvers. — Wie gröbere suspendierte Partikel verändern auch kolloidgelöste Metalle usw. nicht oder nur wenig die Oberflächenspannung (Zlobicki<sup>2)</sup>) und die innere Reibung (Friedländer<sup>3</sup>), Woudstra<sup>4</sup>) des reinen Dispersionsmittels. — Wie grobe Suspensionen zeigen Metallhydrosole, Sulfidhydrosole usw. optische Heterogenität, makroskopisch durch Trübung, Opaleszenz und durch das Tyndallphänomen, ultramikroskopisch durch das Vorhandensein leuchtender Teilchen. — Wie in Suspensionen zeigen diese Teilchen lebhaftere Eigenbewegung (Brownsche Bewegung), deren Geschwindigkeit zunimmt mit abnehmender Temperatur und abnehmender Viskosität des Dispersionsmittels. — Genau wie grobe Suspensionen zeigen „lyophobe“ Kolloide eine ausgesprochene elektrische Ladung. Sie wandern im elektrischen Felde und können durch Zusatz geringer Elektrolytmengen umgeladen werden, so daß ihre Wanderungsrichtung sich umkehrt. — Wie Suspensionen werden derartige kolloide Lösungen durch Elektrolytspuren ausgefällt. Es wirken dabei in beiderlei Systemen ausschlaggebend nur die entgegengesetzt geladenen Ionen. Die Fällungskraft der Ionen steigt in beiden Fällen stark mit ihrer Wertigkeit. Durch Elektrolytspuren gefällte Kolloide und Suspensionen nehmen im allgemeinen nach Entfernung des Elektrolyten nicht ihren vorherigen dispersen Zustand wieder an; die Elektrolytkoagula-

---

<sup>1)</sup> In diesem Abschnitt sowie in dem folgenden Paragraphen muß dem Inhalt der speziellen Teile des vorliegenden Buches etwas vorgegriffen werden. Dies Verfahren möge durch den Umstand entschuldigt werden, daß bisher die Charakterisierung der beiden Kolloidklassen gemäß der Formart ihrer dispersen Phasen noch nicht so streng durchgeführt wurde, daß dem Verf. die einfache Konstatierung der Möglichkeit und Zweckmäßigkeit einer solchen Charakterisierung genügend erschien.

<sup>2)</sup> Zlobicki, Bull. Acad. Scient. Cracovie, Juli-Heft 1906, 488.

<sup>3)</sup> Friedländer, Z. f. physik. Chem. 38, 430 (1901).

<sup>4)</sup> Woudstra, Z. f. physik. Chem. 63, 619 (1908).

tionen sind m. a. W. in beiden Fällen irreversibel usw. Auf weitere Übereinstimmungen in dem Verhalten von Suspensionen und derartigen Kolloiden wird im speziellen Teile dieses Buches eingegangen werden.

Besonders aber hat die Möglichkeit, Übergangssysteme zwischen groben Suspensionen und typischen „lyophoben“ Kolloiden in stetiger Weise herzustellen, sehr die begriffliche Zuordnung dieser Klasse kolloider Lösungen zu Systemen von der Zusammensetzung  $Fl + F$  erleichtert. In der Tat läßt sich nicht einsehen, aus welchen Gründen z. B. bei den in Tab. 1 angeführten Zsigmondyschen Golddispersoiden bei irgendeinem Grade der Zerteilung ein plötzlicher Wechsel in der Formart der dispersen Phase stattfinden soll.

*c) Suspensoide.* Als Konsequenz dieser und ähnlicher Betrachtungen ist von R. Höber<sup>1)</sup> für diese Klasse kolloider Systeme der Name „Suspensionskolloid“ eingeführt worden. P. P. von Weimarn<sup>2)</sup> hat diesen Namen in den kürzeren „Suspensoid“ umgeändert. Diese letztere Bezeichnung soll im vorliegenden Buche beibehalten werden.

## § 22. Charakteristik der Emulsoide.

*a) Allgemeines.* Die Charakterisierung der zweiten Klasse kolloider Lösungen als Dispersoide von der Zusammensetzung  $Fl + Fl$  ist erst ein Ergebnis der neusten Zeit (Wo. Ostwald<sup>3)</sup>). Die Schwierigkeiten einer derartigen Zurückführung sind zweifellos größer als im Falle der Suspensoide, wahrscheinlich darum, weil eingehendere und systematischere Untersuchungen über die Eigenschaften der Vergleichsobjekte, der gröberen Emulsionen, bisher nur sehr vereinzelt angestellt worden sind. Die wenigen experimentellen Fälle von Dispersoiden der Zusammensetzung  $Fl + Fl$ , die bisher in stärkerem Maße das Interesse der Forscher erregt haben, sind die sogenannten kritischen Trübungen von Flüssigkeitsgemischen in ihren Entmischungs-

---

<sup>1)</sup> R. Höber, Physik. Chem. d. Zelle. 2. Aufl. 1906, 208.

<sup>2)</sup> P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 3, 26 (1908).

<sup>3)</sup> Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291, 331 (1907).



gebieten. Diese Systeme, deren Natur sowohl durch ihre Herkunft als auch durch ihr Schicksal eindeutig bestimmt wird, wurden z. B. von J. Friedländer<sup>1)</sup> und in neuerer Zeit von V. Rothmund<sup>2)</sup> studiert. Einige andere hierher gehörige Untersuchungen über gröbere Emulsionen werden weiter unten zitiert werden.

Die Frage nach der Zugehörigkeit der zweiten Kolloidklasse zu dem Systemtypus Fl+Fl ist offenbar gleichbedeutend mit der Frage nach den Unterschieden zwischen Suspensionen und Emulsionen von so großem Dispersitätsgrade, daß z. B. eine mikroskopische Feststellung der Formart der dispersen Phasen nicht mehr möglich ist. Im speziellen sollten jedoch Emulsionen und besonders solche großer Dispersität wie z. B. die kritischen Flüssigkeitstrübungen Übergangserscheinungen zu den Eigenschaften „lyophiler“ Kolloide aufweisen.

*b) Analogien zwischen groben Emulsionen und „lyophilen“ Kolloiden.* In der Tat finden sich auch ähnlich wie bei Suspensionen und Suspensoiden weitgehende Analogien im Verhalten von Emulsionen z. B. kritischen Flüssigkeitstrübungen und „lyophilen“ Kolloiden.<sup>3)</sup> Folgende Punkte erscheinen besonders wichtig:

### 1. Dampfdruck „lyophiler“ Kolloide.

G. Tammann<sup>4)</sup> und D. Konowalow<sup>5)</sup> fanden, daß „hydrophile“ Kolloide einen Dampfdruck besaßen, der nur außerordentlich wenig von dem des reinen Dispersionsmittels verschieden war. Außerdem ergab sich, daß diese geringe Dampfdruckerniedrigung innerhalb eines großen Intervalles unabhängig von der Konzentration der kolloiden Phase war. Wie nun von Konowalow gezeigt wurde, finden sich dieselben Verhältnisse und namentlich die Unabhängigkeit

<sup>1)</sup> J. Friedländer, Z. f. physik. Chem. 38, 430 (1901).

<sup>2)</sup> V. Rothmund, Z. f. physik. Chem. 63, 54 (1908).

<sup>3)</sup> Eine ausführliche Zusammenstellung der Momente, welche die „lyophilen“ Kolloide als Dispersoide vom Typus Fl+Fl charakterisieren, erscheint demnächst von Wo. Ostwald in der Koll.-Zeitschr.

<sup>4)</sup> G. Tammann, Z. f. physik. Chem. 2, 42 (1888).

<sup>5)</sup> D. Konowalow, Drudes Ann. d. Physik 10, 360 (1901).

des Dampfdrucks von der Konzentration auch bei kritischen Flüssigkeitstrübungen.

## 2. Innere Reibung.

Ein weiteres Charakteristikum der Emulsoide ist der fast stets große Wert ihrer inneren Reibung. An und für sich kann eine große innere Reibung nicht als Charakteristikum einer besonderen Klasse flüssiger Systeme bezeichnet werden, da ja auch homogene Stoffe, wie z. B. Glyzerin, schwer beweglich sein können. Indessen unterscheiden sich die Emulsoide in bezug auf ihre innere Reibung durch folgende Eigentümlichkeiten von anderen dispersen Systemen (Molekulardispersoiden, Suspensoiden und groben Suspensionen):

A) Der absolute Einfluß der Konzentration der dispersen Phase ist bei „lyophilen“ Kolloiden außerordentlich groß, d. h. schon minimale Konzentrationen rufen eine ganz außerordentliche Steigerung der inneren Reibung des Dispersionsmittels hervor. Man denke z. B. an die große innere Reibung verdünntester Gelatine- und Agarlösungen.

B) Auch der relative Konzentrationseinfluß ist ungewöhnlich groß, insofern als die innere Reibung außerordentlich schnell mit der Konzentrationserhöhung ansteigt. So durchläuft die innere Reibung z. B. bei Agarlösungen innerhalb der ersten 5% alle Werte von dem des reinen Wassers bis zu denen eines „festen“ Körpers. Zieht man bei diesen Überlegungen schließlich noch molekulare Konzentrationen in Betracht, so erscheint der große absolute Wert sowie der steile Konzentrationseinfluß noch bemerkenswerter.

C) Auch die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur ist bei „lyophilen“ Kolloiden ungewöhnlich groß. So verändert sich z. B. die innere Reibung des Wassers zwischen 21 und 31° um ca. 18%; dieselbe Gelatinelösung kann aber in diesem Intervall eine Erniedrigung der inneren Reibung von 1000% und mehr zeigen, namentlich wenn die betreffenden Lösungen erst nach längerer Einwirkung der Temperatur untersucht werden.<sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> P. von Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 88 (1903).



Für alle drei Punkte lassen sich nun Analoga an gröberen Emulsionen anführen. — Zu A. Ein ausgezeichnetes Beispiel für die Erhöhung der absoluten inneren Reibung einer Flüssigkeit durch Emulsionierung derselben mit geringen Zusätzen einer zweiten unlöslichen Flüssigkeit bilden die sogenannten konsistenten Schmiermittel (Stauffer- oder Tovotefette). Durch energisches Verrühren flüssiger Auflösungen von Seifen in Mineralölen schon mit 0.75 % Wasser ergibt sich eine salbenartige Masse, deren innere Reibung so groß ist, daß sie z. B. mit dem Spatel in muschelige Brocken usw. zerteilt werden kann.<sup>1)</sup> — Zu B. Dasselbe Beispiel kann offenbar auch zur Demonstration des Konzentrationseinflusses auf die innere Reibung gröberer Emulsionen angesehen werden, da die innere Reibung bis zu einem Gehalte von 0.75 % Wasser ebenfalls alle Werte zwischen der Viskosität der flüssigen Seifenlösung und der Konsistenz des „festen“ Schmiermittels durchlaufen muß. Ein anderes Beispiel ist von K. Beck<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern an Emulsionen von Gummiwasser und Rizinusöl gefunden worden. Während geringe Mengen emulgierten Rizinusöls die innere Reibung des Gummiwassers nur wenig erhöhten, fand bei bestimmten Konzentrationen ein ganz außerordentlich steiler Anstieg der Viskosität statt. — Zu C. Auch für den großen Temperatureinfluß auf die innere Reibung „lyophiler“ Kolloide lassen sich ausgezeichnete Analoga bei gröberen Emulsionen anführen. So fanden z. B. J. Friedländer (l. c.) und V. Rothmund (l. c.), daß die innere Reibung kritischer Flüssigkeitsgemische eine außerordentlich große Temperaturempfindlichkeit besitzt. Der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung ist in diesem Gebiete drei- bis fünfmal so groß wie in den Gebieten, in denen das System seine Emulsionsnatur verloren hat. Andere Beispiele sind die erwähnten Maschinenfette. Der Abfall der inneren Reibung mit steigender Temperatur

---

<sup>1)</sup> Siehe die angezeigte Arbeit von Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. (1909) sowie die interessante Abhandlung von D. Holde, Koll.-Zeitschr. 3, 270 (1908).

<sup>2)</sup> K. Beck, Z. f. physik. Chem. 58, 409 (1907); daselbst auch ältere Literatur.



ist bei ihnen ein so plötzlicher, daß man einen Tropfpunkt resp. einen Erweichungs- und einen Abtropfpunkt feststellen kann, die unter Umständen nur  $1^{\circ}$  voneinander entfernt sind.<sup>1)</sup> Diese Tatsache drückt aus, daß die innere Reibung dieser Systeme innerhalb einiger Grade von den Werten eines festen Stoffes ohne freie Oberflächenspannung bis zu denen einer tropfbaren Flüssigkeit sinken kann, in ähnlich steiler Weise, wie dies bei den Schmelzpunkten fester Körper der Fall ist. Schließlich sei noch auf ein drittes System (alkoholische Kollophoniumlösung plus wenig Wasser) hingewiesen, welches auch von J. Friedländer<sup>2)</sup> untersucht wurde, und das in ähnlicher, wenschon auch nicht ganz so einwandfreier und deutlicher Weise einen relativ großen Temperaturkoeffizienten (5 bis 6 % pro  $1^{\circ}$ ; Wasser ca. 2 %) zeigte.

### 3. Schäumfähigkeit.

Ein weiteres Charakteristikum der „lyophilen“ Kolloide ist ihre Fähigkeit beim Schütteln mit Gasen z. B. mit Luft relativ stabile Schäume zu bilden. Auf die Bedingungen die bei der Bildung stabiler Schäume die Hauptrolle spielen, wird weiter unten (Kap. 15) eingegangen werden. Diese Schäumfähigkeit scheint den „lyophilen“ Kolloiden sogar im Gegensatz zu den Suspensoiden eigentümlich zu sein (siehe auch § 23). In interessanter Weise findet sich nun diese charakteristische Eigenschaft auch bei gröberen Emulsionen, nämlich bei kritischen Flüssigkeitsgemischen wieder. Schon von Wilhelm Ostwald<sup>3)</sup> ist auf das starke und leichte Schäumen derartiger Systeme hingewiesen worden, und in der Folge ist diese Eigentümlichkeit mehrfach z. B. von J. Friedländer und V. Rothmund wieder beobachtet worden.

### 4. Opaleszenzerscheinungen.

Sehr viele „lyophile“ Kolloide zeigen Opaleszenzerscheinungen, d. h. erscheinen bei Durchsicht anders gefärbt als

---

<sup>1)</sup> Siehe D. Holde, l. c. 272.

<sup>2)</sup> J. Friedländer, l. c. 432.

<sup>3)</sup> Wilhelm Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. II, 2, 683 (1896).

bei Aufsicht. Besonders häufig ist das reflektierte Licht blau gefärbt, während die Lösungen bei durchfallendem Lichte besonders häufig weißlich-gelblich und bräunlich erscheinen, falls nicht andere kräftigere Eigenfarben vorhanden sind. Diese optischen Eigentümlichkeiten sind, wenn keine Zustandsänderungen in den betreffenden Systemen eintreten, beliebig lange konstant. Ganz dasselbe Verhalten findet man bei kritischen Flüssigkeitsgemischen. In der Tat besteht das Augenfälligste der kritischen Erscheinungen eben in dem Auftreten dieser Opaleszenz, welche bekanntlich schon von Guthrie und Alexejew beobachtet und später von V. Rothmund<sup>1)</sup> und Friedländer (l. c.) ausführlich studiert wurde. „Diese Trübung erscheint blau im auffallenden, braunrot im durchfallenden Lichte. Sie ist am stärksten unmittelbar in der Nähe der kritischen Temperatur und nimmt mit der Entfernung von derselben langsam an Stärke ab, um schließlich vollkommen zu verschwinden. Doch geschieht dies ganz allmählich; ein bestimmter Punkt, von dem ab sie nicht mehr bemerkbar ist, läßt sich nicht angeben. Sie ist häufig noch bei Temperaturen, die 10 und mehr Grad von der kritischen entfernt liegen, mit voller Deutlichkeit zu erkennen.“ (Rothmund, Handb. l. c. 76.) Wie Friedländer (l. c.) ausführlich zeigte, ist die Opaleszenz der kritischen Flüssigkeitsgemische zeitlich weitgehend stabil, eine Eigenschaft, die ebenfalls der Opaleszenz der „lyophilen“ Kolloide zukommt.

### 5. Ultramikroskopisches Verhalten.

Unter dem Ultramikroskop zeigen manche typische „lyophile“ Kolloide nur ein allgemeines Aufleuchten des Gesichtsfeldes (siehe S. 220), häufig jedoch keinerlei wahrnehmbare einzelne Teilchen. Auf die möglichen sowie wahrscheinlichen Ursachen dieser Eigentümlichkeit wird im speziellen Teile dieses Buches eingegangen werden. Sodann hat sich herausgestellt,

---

<sup>1)</sup> V. Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 446 (1898). Siehe auch die zusammenfassende Darstellung in Rothmund: Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907, 76. (Bredigs Handb. der angew. physik. Chem. 7.)

daß bei ultramikroskopisch heterogenen „lyophilen“ Systemen die Zahl und Helligkeit der Teilchen abnimmt, je verdünnter die betreffenden Systeme sind. Dies gilt z. B. für Gelatine-lösungen (Zsigmondy<sup>1</sup>). Offenbar hängt dies Verhalten mit dem Umstande zusammen, daß die beiden flüssigen Phasen bei zunehmender Verdünnung in ihrer Konzentration immer ähnlicher werden und infolgedessen auch der Unterschied ihrer Brechungskoeffizienten und damit die Möglichkeit für eine Polarisierung allmählich verschwindet (siehe § 31, b). — In ganz entsprechender Weise fand nun Füchtbauer<sup>2</sup>), daß auch ein Buttersäure-Wassergemisch im kritischen Gebiete unter dem Ultramikroskop keine Heterogenität erkennen ließ, sondern das Gesichtsfeld nur diffus aufhellte. Weitere hierher gehörige höchst bemerkenswerte Untersuchungen wurden von J. R. Carracido<sup>3</sup>) über Gemische von Glyzerin und Wasser veröffentlicht. Dieser Autor fand nicht nur ein diffuses Aufleuchten des Gesichtsfeldes, sondern er beobachtete auch das Auftreten von Beugungsscheibchen, d. h. das Auftreten von Teilchen (Tröpfchen) mit einem Durchmesser von mehr als einer halben Lichtwellenlänge. Die Zahl dieser Teilchen erreichte bei einem Gehalte von ca. 90 % Glyzerin ein Maximum und nahm nach beiden Konzentrationsrichtungen hin ab<sup>4</sup>).

## 6. Das Fehlen elektrischer Erscheinungen.

Im Gegensatz zu Suspensionen und Suspensoiden zeigen „lyophile“ Kolloide normalerweise keinerlei erhebliche elektrische Erscheinungen. Während z. B. die Koagulationserscheinungen der Suspensioide wahrscheinlich in ausschlaggebender Weise von elektrischen und elektrochemischen Faktoren beherrscht werden, zeigen z. B. die Untersuchungen von Wo.

---

<sup>1</sup>) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, 151.

<sup>2</sup>) Chr. Füchtbauer, Z. f. physik. Chem. 48, 522 (1904).

<sup>3</sup>) J. R. Carracido, Ref. in Chemiker-Ztg. (Köthen) 32, 711 (1908).

<sup>4</sup>) Eine Wiederholung und Erweiterung dieser Versuche wäre augenscheinlich von größtem Interesse.



Pauli<sup>1)</sup> an weitgehend dialysierten, elektrisch „neutralen“ Eiweißlösungen, daß die Stabilität und andre wichtige Eigenschaften „lyophiler“ Kolloide in weitem Umfange unabhängig von Ladungsverhältnissen usw. sind. Typische „lyophile“ Kolloide wie die nativen Eiweißlösungen usw. zeigen denn auch im elektrischen Felde keine oder nur sehr undeutliche Bewegungserscheinungen (Kataphorese). „Es sind also die „hydrophilen“ Kolloide wohl im Verhältnis zu den Suspensionskolloiden nur schwach geladen, und wir werden weiterhin sehen, daß diese Ladungen auch höchst variabel und wahrscheinlich von sekundärem Charakter sind.“ (Höber<sup>2)</sup>.) — In vollkommen übereinstimmender Weise verhalten sich nun nach Friedländer<sup>3)</sup> kritische Flüssigkeitsgemische wie z. B. eine Trübung aus Heptan und Benzylalkohol. Selbst bei Spannungen von 3200 Volt zeigte sich keinerlei Erscheinung, die im Sinne einer kataphoretischen Fortführung gedeutet werden konnte.

#### 7. Koagulationsvorgänge der „lyophilen“ Kolloide.

Vielleicht die charakteristischsten Verschiedenheiten zwischen Suspensoiden und „lyophilen“ Kolloiden finden wir in den Koagulationsvorgängen beider Systemklassen. Die wesentliche Eigentümlichkeit der Koagulationserscheinungen besteht, wie im speziellen Teile dieses Buches ausführlich auseinandergesetzt werden wird, in einer intensiven Oberflächenverkleinerung der dispersen Phase, in der Regel unter Aufgeben ihrer räumlich homogenen Verteilung. Auf Grund der Annahme der flüssig-flüssigen Zusammensetzung „lyophiler“ Systeme sollte man erwarten, daß diese Oberflächenverkleinerung der dispersen Phase in Form einer Verschmelzung der einzelnen Tröpfchen zu größeren resp. zu einer makroskopischen zusammenhängenden Flüssigkeitsschicht erfolgt. In der Tat sind

---

<sup>1)</sup> Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 7, 531 (1906).

<sup>2)</sup> R. Höber, Physik. Chemie d. Zelle, 1. Aufl. Leipzig 1906, 214.

<sup>3)</sup> J. Friedländer, l. c. S. 434.

von K. Spiro<sup>1)</sup> einige Koagulationsvorgänge in Leim- und Kaseinlösungen, die nach diesem Modus: Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten vor sich gehen, beobachtet worden. Weitere Beispiele für diesen Koagulationsmodus finden sich in großem Stile bei verschiedenen Teilvorgängen der Seifenfabrikation (z. B. bei der „Ausschleifung“ usw.<sup>2)</sup>. Auch hier treten bei der Koagulation der kochenden Seifenlösung z. B. durch Kochsalz zwei Flüssigkeitsschichten auf. Trotzdem ist bekannt, daß in der Regel nicht eine derartige weitgehende Verschmelzung erfolgt, sondern daß die disperse Phase bei der Koagulation in Form von Flocken, Gerinnseln usw. niederfällt. Nach den übereinstimmenden Untersuchungen von O. Bütschli<sup>3)</sup>, W. B. Hardy<sup>4)</sup>, G. Quincke<sup>5)</sup> u. a. besitzen aber diese Koagulationsformen zum wenigsten im Augenblicke ihrer Entstehung durchaus die typischen Eigentümlichkeiten von Flüssigkeiten. Wie die genannten Autoren gezeigt haben, kann man unter dem Mikroskop in allen Fällen entweder das Auftreten mikroskopischer Tröpfchen oder aber ein Verschmelzen derselben zu größeren Gebilden, Netzen, Lamellen, Waben usw. beobachten, deren flüssige Natur aus der Existenz von Oberflächenspannung resp. freier Oberflächenenergie hervorgeht, die eine Anordnung und Gestaltung dieser Gebilde zu größeren Tropfen, Waben, „Schaumkammern“, kurz zu sog. „Kapillarformen“ veranlaßt. Insoweit stehen die Einzelheiten der Koagulationsvorgänge „lyophiler“ Kolloide zweifellos in vollkommener Übereinstimmung mit der Charakterisierung dieser Systeme als hochdisperse Flüssigkeitsgemische.

---

<sup>1)</sup> K. Spiro, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 4, 300 (1904).

<sup>2)</sup> Siehe z. B. F. Goldschmidt, Koll.-Zeitschr. 2, 193, 227 (1908); F. Merklen, Die Kernseifen, übers. von F. Goldschmidt, Halle a. S. (1907).

<sup>3)</sup> O. Bütschli, Unters. über mikroskop. Schäume usw. Leipzig 1892; Verh. d. naturw.-med. Ver. Heidelberg. N. F. 5 (1894). Untersuchungen über Strukturen. Leipzig 1898 usw.

<sup>4)</sup> W. B. Hardy, Z. f. physik. Chem. 33, 385 (1900).

<sup>5)</sup> G. Quincke, siehe die zahlreichen Abhandlungen in den Annalen d. Physik seit 1894.



Nun sind den „lyophilen“ Kolloiden noch einige Besonderheiten eigentümlich, welche auch bei ihren Koagulationsvorgängen zum Vorschein kommen und auch auf die Formart ihrer dispersen Phase zurückzuführen sind, resp. sich nur mit der Annahme der Zusammensetzung Fl + Fl vereinigen lassen. Gleichzeitig geben diese Eigentümlichkeiten die Erklärung dafür ab, warum nicht in der Regel die Koagulationen in diesen Systemen unter der Form einer Flüssigkeitsschichtenbildung erfolgen. Diese Eigentümlichkeiten beruhen auf dem Umstande, daß zwei flüssige Phasen unter allen Umständen einander ähnlicher sind, d. h. in mehr Eigenschaften übereinstimmen als eine flüssige und eine feste Phase. So ist z. B. die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten im allgemeinen zweifellos größer als die gegenseitige Löslichkeit von festen und flüssigen Phasen, falls man überhaupt von der Löslichkeit einer Flüssigkeit in einer festen Phase sprechen kann. Speziell aber für die „lyophilen“ Kolloide geht aus einer ganzen Reihe von Tatsachen hervor (siehe z. B. die zitierten Versuche von K. Spiro und F. Merklen, sowie die „Auspreßversuche“ von O. Bütschli und W. B. Hardy; § 74 c), daß die beiden flüssigen Phasen in „lyophilen“ Systemen in weitgehendem Maße gegenseitige kolloide Lösungen sind, deren Konzentrationsverhältnis von verschiedenen Faktoren abhängt. Es ist nur ein anderer Ausdruck für dieselbe Tatsache, wenn man von einem verschiedenen Hydrationsgrad oder „Quellungsgrad“ der dispersen Phase spricht; wesentlich ist nur, daß die disperse Phase durch Aufnahme von Molekülen des flüssigen Dispersionsmittels die typischen Eigenschaften einer Flüssigkeit wie freie Oberflächenspannung, relativ geringe innere Reibung, Aufnahmefähigkeit für molekular- und iondisperse Phasen usw. erhält. Gleichzeitig haben aber nun die zitierten Untersuchungen von O. Bütschli, W. B. Hardy, K. Spiro, F. Merklen, J. M. van Bemmelen, G. Quincke u. a. über den näheren Mechanismus der Koagulationsvorgänge in „hydrophilen“ Kolloiden unzweifelhaft gezeigt, daß bei der Koagulation neben einer Oberflächenverkleinerung der dispersen Phase auch eine ganz bestimmte Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses



beider Phasen stattfindet (siehe die ausführlichen analytischen Messungen dieser Konzentrationsverhältnisse bei Seifenlösungen von F. Merklen, K. Spiro l. c, ferner § 66, d, 2). Bei allen Koagulationsvorgängen „lyophiler“ Kolloide wird der dispersen Phase ein verschieden großer Teil des in ihr enthaltenen Dispersionsmittels entzogen. Es steigt auf diese Weise die innere Reibung der dispersen Phase, so daß die Niederschlagsformen zwar noch deutlich die Existenz freier Oberflächenspannung bei ihrer Entstehung zeigen (siehe oben), ohne daß aber in der Mehrzahl der Fälle der Betrag der freien Oberflächenenergie ein so großer ist, daß ein Verschmelzen zu einer einheitlichen Flüssigkeitsschicht erfolgen kann. Ja, bei manchen Koagulationsmoden geht die Entziehung des Dispersionsmittels so weit, daß die disperse Phase als fester Stoff etwa in Pulverform ausfällt. Dies trifft z. B. für die Fällung verdünnter Lösungen des typischen „lyophilen“ Kolloids, der Gelatine, durch heißen Alkohol zu.<sup>1)</sup>

Eine weitere Folge der Emulsionsnatur „lyophiler“ Kolloide ist die Tatsache, daß molekulardisperse Koagulatoren, z. B. Salze, erst in viel größeren Konzentrationen diese Systeme zur Ausfällung bringen. Wegen der übereinstimmenden Formart beider Phasen, vor allen Dingen aber wegen ihrer gegenseitigen Löslichkeit wird sich ein im Dispersionsmittel molekular- oder iondispers löslicher Zusatz im allgemeinen in beiden Phasen lösen und demzufolge z. B. die elektrischen Eigenschaften der Phasen gleichsinnig verändern oder ihr Verhältnis parallel verschieben. Erst bei höheren Konzentrationen werden die individuellen Verschiedenheiten der flüssigen Phasen in dem Maße zutage treten, daß die Entstehung irgendeines genügend großen Energiepotentials, das zur Oberflächenverkleinerung der dispersen Phase führt, möglich wird. Die „Stabilität“ der „lyophilen“ Kolloide gegen koagulierende Zusätze speziell Elektrolyte im Gegensatz zu der entsprechenden „Instabilität“ der Suspensoide erscheint also auch durchaus im Einklang mit der hier vorgenommenen Charakterisierung „lyo-

---

<sup>1)</sup> Siehe P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2, 78 (1907).

philer“ Systeme, resp. kann auf Grund derselben sogar vorausgesehen werden. Hinzugefügt sei noch, daß nach Friedländers Untersuchungen kritische Flüssigkeitsgemische innerhalb nicht zu großer Temperaturvariationen<sup>1)</sup> wie „lyophile“ Kolloide tagelang unverändert haltbar sind.

Erweisen schon diese Betrachtungen die Angemessenheit der vorgetragenen Anschauungen auch für die Koagulationsvorgänge in „lyophilen“ Systemen, so existieren erfreulicherweise auch noch einige Untersuchungen über entsprechende Vorgänge in gröberen Emulsionen (kritischen Flüssigkeitsgemischen), welche zum Vergleich herangezogen werden können. So hat Rothmund (l. c.) gezeigt, daß sich zwar kein Parallelismus zwischen den Elektrolytfällungen der Suspensioide und den Einflüssen von Salzen auf die Stärke kritischer Flüssigkeitstrübungen nachweisen läßt, daß aber andererseits Zusätze in größeren Konzentrationen (1—2fach norm. und mehr) die kritische Trübung zum Verschwinden brachten. Diese Konzentrationen sind aber durchaus von derselben Größenordnung, wie sie für die Fällungskonzentrationen bei „lyophilen“ Kolloiden charakteristisch ist. Auch die von Rothmund bei kritischen Flüssigkeitstrübungen gefundene Wirksamkeit von Nonelektrolyten hat durchaus ihre Parallele bei „lyophilen“ Systemen.

### 8. Gelatinierung und Quellung.

Schließlich sei in aller Kürze darauf hingewiesen, daß die Vorgänge der Gelatinierung und Quellung, welche charakteristisch für „lyophile“ Kolloide größerer Konzentration sind, nur mit der Annahme einer flüssig-flüssigen Zusammensetzung dieser Systeme vereinbar sind. Dies geht nicht nur

---

<sup>1)</sup> V. Rothmund (Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung l. c.) gibt ausdrücklich an, daß die kritische Trübung von Flüssigkeitsgemischen zuweilen innerhalb eines Gebietes von mehr als  $10^0$  nachweisbar ist. Allerdings ändert sich dabei die Stärke der Trübung. Auch dieses Verhalten findet seine Analogie in „lyophilen“ Kolloiden insofern als auch hier der disperse Zustand stark von der Temperatur beeinflußt wird, wie z. B. aus der oben geschilderten enormen Temperaturempfindlichkeit der innern Reibung „lyophiler“ Kolloide hervorgeht.



aus der direkten mikroskopischen Beobachtung des Gelatinierungsvorganges sowie aus der Untersuchung der Strukturen quellbarer Körper hervor, sondern aus einer großen Reihe von Einzelheiten dieser Vorgänge, die im speziellen Teile dieses Buches (Kap. 17) einzusehen sind. —

*c) Emulsoide.* Das Resultat dieser Betrachtungen, die noch beträchtlich erweitert werden könnten, bestätigt unzweifelhaft die Richtigkeit der weiter oben gezogenen theoretischen Folgerung, nach welcher außer den Suspensoiden noch eine zweite Klasse kolloider Systeme existiert, die die Eigenschaften von Dispersoiden der Zusammensetzung  $F_1 + F_1$  aufweisen muß. Wir wollen daher in Analogie zur ersten Klasse kolloider Lösungen diese zweite mit dem ebenfalls von P. P. von Weimarn vorgeschlagenen Namen als „Emulsoide“ bezeichnen. Dieser Name ist den Bezeichnungen „hydrophil, lyophil“ usw. vorzuziehen, da er viel bestimmtere Anschauungen über die Eigenart der dispersen Phase und vor allen Dingen die wichtige und fruchtbare Analogie zu den Suspensoiden zum Ausdruck bringt.

### § 23. Übergangserscheinungen zwischen Suspensoiden und Emulsoiden.

Wie bekannt, sind vollkommen stetige Übergänge zwischen der festen und flüssigen Formart einer Phase möglich. In manchen Fällen werden derartige stetige Änderungen, wie oben erwähnt, von ein und demselben System während seiner Koagulation durchlaufen; so kann durch geeignete Koagulationsmittel die ursprünglich flüssige disperse Phase in fast festem Zustande ausfallen. Die in solchen Fällen zu beobachtenden Übergangserscheinungen zwischen suspensoiden und emulsoiden Systemen sind vielleicht besonders dazu geeignet, die Eigentümlichkeiten, welche als Konsequenzen der Formart der dispersen Phase auftreten, vorzuführen. So kann man z. B. nach Friedländer (l. c.) aus Alkohol, Kolophonium und Wasser zweierlei Systeme herstellen, welche beide deutlich opaleszieren und sich somit als disperse heterogene Systeme erweisen; entweder nämlich, indem man in viel Wasser einige Tropfen alkoholischer



Kolophoniumlösung gießt (das Kolophonium, welches in Wasser praktisch unlöslich ist, scheidet sich dabei als feste disperse Phase aus, während der Alkohol wenigstens zum größeren Teile sich im Wasser löst), oder aber, indem man in eine konzentrierte alkoholische Kolophoniumlösung einige wenige Tropfen Wasser hinzufügt (die ersten Tropfen Wasser lösen sich wahrscheinlich in Kolophoniumalkohol, weitere Mengen vermögen sich nur im Alkohol zu lösen resp. entziehen diesen der Lösung, so daß sich beim Auftreten der Opaleszenz kleine Tröpfchen Wasseralkohol (flüssig) in der flüssigen Kolophonium-Alkohollösung befinden). Aus denselben drei Komponenten läßt sich also durch geeignete Konzentrationsverschiebung ein disperses heterogenes System mit fester disperser Phase, sowie ein solches mit flüssiger disperser Phase herstellen. In der Tat fand nun auch Friedländer, daß beide Systeme sich durchaus verschieden verhalten. „Ein solches trübes Medium (konzentrierte Kolophonium-Alkohollösung mit sehr wenig Wasser) verhält sich ganz abweichend von der gewöhnlichen Kolophoniumsuspension, es wird weder durch Temperaturerhöhung noch durch Zusatz von Elektrolyten koaguliert. Bei tieferen Temperaturen wird die Kolophoniumphase fest, aber nicht koaguliert, denn eine Temperaturerhöhung bringt das System auf den früheren Zustand. Aus einem nicht umkehrbaren ist somit das System vollkommen umkehrbar geworden.“<sup>1)</sup> Weiterhin fand Friedländer, daß durch Bildung dieser zweiten Art des Systems eine ungleich größere Vermehrung der inneren Reibung stattfand, als bei der Herstellung der ersteren Art, resp. daß diese zweite Art einen viel größeren Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung besaß als die erste und hiermit deutlich den typischen Emulsionen (Isobuttersäure-Wasser usw.) nahekam. Ein näheres Studium dieser Systeme unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen und qualitativen Änderungen ihrer einzelnen Eigenschaften wäre offenbar für die Charakteristik disperser Systeme gemäß der Formart ihrer dispersen Phase von großem Interesse.

---

<sup>1)</sup> J. Friedländer, l. c. 432, 433.

Tatsächlich finden wir auch unter eigentlichen kolloiden Systemen alle möglichen Übergänge zwischen suspensoiden und emulsoiden Systemen. So sind z. B. zwar die meisten Eiweißlösungen emulsoider Natur; sie zeigen eine hohe innere Reibung, werden nur von großen Elektrolytmengen ausgeflockt usw. Indessen hat z. B. Hammarsten<sup>1)</sup> gefunden, daß eine möglichst salzfrei gemachte neutrale Lösung von Serumglobulin durch sehr geringe Salzmengen (0,1—0,3 Prozent NaCl) koaguliert wird. Ähnliches gilt für die Lösungen von Vitellin, eines pflanzlichen Eiweißkörpers nach Erb<sup>2)</sup> usw. Ferner zeigen nach den Untersuchungen von H. Freundlich und W. Neumann<sup>3)</sup> manche Farbstoffe in wässriger Lösung emulsoiden, in alkoholischer Lösung dagegen suspensoiden Charakter (Näheres hierüber siehe § 23). Auflösungen dieser Stoffe in Gemischen beider Dispersionsmittel müßten offenbar ähnlich wie die Friedländerschen Versuche auch Übergangserscheinungen, und zwar im letzteren Falle zwischen Suspensoiden und Emulsoiden, aufweisen. Auch derartige systematische Untersuchungen wären von großer Wichtigkeit für die Theorie des kolloiden Zustandes. Schließlich soll schon an dieser Stelle auf die Tatsache von prinzipieller Bedeutung hingewiesen werden, daß ein und derselbe Stoff, je nach den Herstellungsbedingungen, sowohl in suspensoidem als auch in emulsoidem Zustand in ein und demselben Dispersionsmittel auftreten kann. Näheres hierüber ist in § 66, d, 2 einzusehen.

## § 24. Die kristallinische (vektoriale) Beschaffenheit der dispersen Phase.

*a) Begriff der Kristallinität.* Bekanntlich zeigen die meisten festen Stoffe sowie eine beschränkte Anzahl von Flüssigkeiten die Eigentümlichkeit, daß ihre optischen, elasti-

---

<sup>1)</sup> Hammarsten, Pflügers Arch. 18, 38; siehe auch Zeitschr. f. physiol. Chem. (1905), S. 395.

<sup>2)</sup> Erb, Zeitschr. f. Biol. 41, 1 (1901).

<sup>3)</sup> H. Freundlich u. W. Neumann, Koll.-Zeitschr. 3, 80 (1908).

schen, dielektrischen usw. Eigenschaften abhängig sind von der Richtung im Raume. Neben der vektorialen Natur der genannten und anderer Eigenschaften besitzen diese Systeme, die man bekanntlich kristallinisch nennt, bei genügend großer innerer Reibung eine bestimmte äußere Gestalt, deren Haupteigentümlichkeit in der günstigenfalls erfolgenden Ausbildung ebener Begrenzungsflächen besteht. Es ist hier nicht der Ort, auf das bekannte Problem der Verbreitung des kristallinen Zustandes sowie auf die Frage einzugehen, ob sogenannte amorphe, feste Körper nur unterkühlte Flüssigkeiten von großer innerer Reibung sind. Erwähnt sei indessen, daß einige Forscher, wie z. B. P. P. von Weimarn, so überzeugt von der außerordentlichen Verbreitung der Kristallinität oder Vektorialität sind, daß von ihnen der kristallinische Zustand „als der einzige innere Zustand der Materie“ bezeichnet wird. Speziell P. P. von Weimarn<sup>1)</sup> ist der Ansicht, daß der kristallinische (vektoriale) Zustand für alle festen, flüssigen und sogar gasförmigen Stoffe charakteristisch ist, und daß es in der Natur überhaupt keine amorphen Körper gibt. Indessen liegt hier augenscheinlich eine Verwechslung der Möglichkeit, unter geeigneten Bedingungen kristallinische (vektoriale) Eigenschaften zu zeigen, mit dem tatsächlichen Vorhandensein dieser Eigenschaft bei allen Stoffen in allen Formarten vor, wie ein solches von P. P. von Weimarn postuliert wird. So können zwar alle Gase in Flüssigkeiten und die meisten der letzteren in kristallinische feste Körper umgewandelt werden; andererseits zeigt aber bekanntlich nur eine relativ geringe Zahl von Flüssigkeiten, die auch vielfach in rein chemischer Hinsicht besonders gekennzeichnet ist („Molekülkettenbildung“ usw.), experimentell nachweisbare kristallinische Eigenschaften. Für das Vorhandensein kristallinischer Gase fehlen aber wenigstens zurzeit vollkommen irgendwelche Andeutungen. Hieraus geht hervor, daß die „Intensität der vektorialen Verkettung der Moleküle“ (P. P. von

---

<sup>1)</sup> P. P. von Weimarn, siehe die zahlreichen Abhandlungen und Referate dieses Forschers in Koll.-Zeitschr. 2 und folgende.



Weimarn) in allen gasförmigen und den meisten flüssigen Systemen günstigenfalls eine so geringfügige ist, daß sie keinerlei Rolle in diesen Systemen spielt, und demgemäß die Annahme der Vektorialität auch dieser Gebilde eine müßige ist, da sie zu keinerlei Konsequenzen für ihre Charakterisierung führt.

Es muß noch hervorgehoben werden, daß der Begriff der Kristallinität oder Vektorialität ähnlich wie der der Heterogenität (siehe oben), ein mehrdeutiger ist. Es kann mit andern Worten ein Gebilde in bezug auf gewisse Eigenschaften vektorial oder kristallinisch, in bezug auf andere jedoch isotrop sein. So sind feste Kristalle gestaltlich vektorial, während von kristallinen Flüssigkeiten vorwiegend nur ihre optische Vektorialität bekannt ist. Sodann sind z. B. die festen Kristalle des regulären Systems nicht vektorial in bezug auf ihre Brechungskoeffizienten, während die anderen Kristallarten bekanntlich optische Vektorialität verschiedenen Grades besitzen. Es besteht demnach einige Willkür in der Charakterisierung von Systemen entsprechend ihrer Vektorialität, da stets angegeben werden muß, welche Eigenschaften vektorial sind. Die Nichtberücksichtigung dieses Umstandes, daß je nach der Art und Anzahl der Eigenschaften von vektorialer Beschaffenheit verschiedenerlei kristallinische Gebilde und verschiedene Arten und Grade der Kristallinität unterschieden werden müssen, hat zweifellos dazu beigetragen, das Problem der Beziehungen zwischen den kristallinen, amorphen, festen und flüssigen Zuständen der Stoffe zu verwickeln.

*b) Die Kristallinitätstheorie der Kolloide von P. P. von Weimarn.* Von P. P. von Weimarn (l. c.) ist nun die Frage einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden, inwieweit die dispersen Phasen in Suspensoiden und Emulsoiden kristallinische Beschaffenheit haben. Was zunächst die kristallinische Natur der Suspensioide anbetrifft, so ist diese schon relativ früh Gegenstand der Diskussion gewesen<sup>1)</sup>; ja, wenn

---

<sup>1)</sup> Siehe die Literaturübersicht in P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2, 81 (1907).

man z. B. den „regulinischen“ Zustand eines Metalles als kristallinisch oder kryptokristallinisch ansieht, so könnte man B. J. Richter (1802) als ersten Vertreter der Ansicht bezeichnen, nach welcher suspensoide Phasen kristallinische Beschaffenheit haben. Der überzeugende experimentelle Nachweis der kristallinen Natur zunächst typischer anorganischer Suspensoide wurde indessen erst von P. P. von Weimarn geführt. Aus der großen Reihe von Gründen, welche dieser Forscher für die vertretene Ansicht anführt, seien die folgenden genannt.

1. Von Weimarn studierte die Bildungsreaktionen einer großen Anzahl anorganischer Stoffe (Salze, Elemente usw.) und richtete seine Aufmerksamkeit besonders auf den Einfluß der Konzentration der reagierenden Medien. Es zeigte sich in durchaus allgemeiner Weise, daß die Gestalt und Dispersität des entstehenden festen Reaktionsproduktes stark, aber stetig mit der Konzentration variierte. Auf Grund von Versuchen an über 200 Stoffen konnte P. P. von Weimarn die Regel aufstellen, daß bei mittleren Konzentrationen<sup>1)</sup> deutliche Kristalle, deren Größe bei einem bestimmten Konzentrationswert ein Maximum erreichte, entstehen, während bei höheren und niedrigeren Konzentrationen der reagierenden Lösungen die Kristalle allmählich immer kleiner werden und bei den extremen Konzentrationswerten unter ultramikroskopische Dimensionen hinabgehen. Die bei niederen Konzentrationen entstehenden Systeme sind nun nichts anderes als suspensoide kolloide Lösungen, wie sie schon vor den systematischen Un-

---

<sup>1)</sup> Es ist zu beachten, daß es sich um sog. relative Konzentration handelt, d. h. um die stets auf die maximale Löslichkeit der betreffenden Stoffe bezogenen Mengen. In diesem Sinne liegen bei leicht löslichen Stoffen die Konzentrationsgebiete, die den verschiedenen Niederschlagsformen entsprechen, innerhalb eines großen Gebietes molekularer oder prozentualer (absoluter) Konzentrationen. Bei schwer löslichen Stoffen ist dagegen die ganze Reihe verschiedenartiger Niederschläge in einem sehr kleinen absoluten Konzentrationsgebiete enthalten.

tersuchungen von P. P. von Weimarn vielfach durch Reaktionen in verdünnten Lösungen erhalten wurden. Die Stetigkeit, mit der die Größe der Kristalle bei steigender Verdünnung abnimmt, spricht nun dafür, daß auch die ultra- und amikroskopischen Teilchen kristallinische Beschaffenheit haben.

2. Ein weiterer Punkt, der zugunsten der kristallinischen Beschaffenheit suspensoider Phasen spricht, ist ihre Fähigkeit, die Übersättigung von molekulardispersen Lösungen derselben Stoffe aufzuheben. Man kann im allgemeinen annehmen, daß nur solche Massen eines festen Stoffes diese Fähigkeit besitzen, welche selbst kristallinisch sind. Allerdings verlieren äußerst hoch disperse Sole, wie von Weimarn fand, diese Fähigkeit mit zunehmendem Dispersitätsgrade. Hierfür kann mit Recht die Tatsache verantwortlich gemacht werden, daß die Löslichkeit eines Stoffes abhängig ist von der spezifischen Oberfläche desselben, resp. bei weitgehender Zerteilung desselben stark ansteigt. Sehr fein disperse Teilchen würden also darum die Übersättigung molekular disperser Lösungen nicht aufheben, weil diese Lösung ihnen gegenüber sich noch in ungesättigtem Zustande befindet. Auch die z. B. von Wilh. Ostwald<sup>1)</sup> gefundene Tatsache, daß sehr geringe und durch Verreiben mit einem indifferenten Stoff stark dispergierte Mengen etwa von Salol nicht imstande sind, überschmolzenes Salol zur Kristallisation zu bringen, obschon das Salol noch analytisch nachweisbar ist, kann in diesem Sinne aufgefaßt werden.

3. Sodann spricht für die kristallinische Natur der suspensoiden Phasen die Fähigkeit a- und submikroskopischer Sole, bei längerer Berührung mit ihrem Dispersionsmittel zu mikrokristallinen Gebilden und auch zu deutlichen Kristallen auszuwachsen. Ebenso wie bei den Übersättigungserscheinungen wird man geneigt sein, auch nur von vornherein vektorialen Teilchen die Fähigkeit, zu ausgebildeten Kristallen zu wachsen, zuzuerkennen.

---

<sup>1)</sup> Wilh. Ostwald, Z. f. physik. Chem. 22, 289 (1897).



4. Endlich soll darauf hingewiesen werden, daß auch manche optische Erscheinungen sich am besten mit der Annahme der kristallinen Beschaffenheit der suspensoiden Phasen in Einklang bringen lassen.<sup>1)</sup>

Aus diesen und ähnlichen Gründen ist zweifellos die Annahme gerechtfertigt, daß Suspensoide, also Dispersoide von einem Dispersitätsgrad  $5 \times 10^4$  bis  $5 \times 10^6$ , in den meisten Fällen eine kristallinische disperse Phase besitzen. Indessen soll nicht verschwiegen werden, daß sich der ganz allgemeinen Annahme der Kristallinität aller festen dispersen Teilchen überhaupt, wie eine solche z. B. von P. P. von Weimarn verteidigt wird, doch gewisse Schwierigkeiten entgegenstellen. Eine solche Schwierigkeit ist u. a. die schon oben erörterte experimentelle Unbeweisbarkeit der unter allen Umständen kristallinen Natur aller fester Stoffe in großen Massen. Wenn schon vielleicht die meisten Substanzen kristallisieren können, so ist bei vielen doch die „vektorale Verkettung der Moleküle“ unter manchen Bedingungen eine so geringfügige oder lockere, daß man nicht mehr vektoriale Eigenschaften an den betreffenden Systemen wahrzunehmen vermag. So können zwar Eiweißkörper kristallisieren; ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zeigen die festen Niederschläge aus Eiweißlösungen indessen bekanntlich keine Spur kristallinischer Beschaffenheit. Offenbar ist unter diesen Umständen die Annahme, daß hier die Stärke der vektorialen Verkettung Eigenschaften gleich Null wird, bedeutend einfacher als die andere, welche etwa eine „latente“ kristallinische Beschaffenheit postuliert.

*c) Abhängigkeit der kristallinen Eigenschaften von der Korngröße.* Sodann besteht aber die Möglichkeit, daß bei sehr großem Dispersitätsgrade auch feste Teilchen eine freie Oberflächenspannung erlangen, welche zunächst ihre kristallinische Gestalt zu zerstören, resp. die Teilchen zu Tropfen umzuwandeln imstande ist. In der Tat ändert sich ja, wie weiter unten noch zu erörtern sein wird (siehe § 26), die Ober-

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena (1905) 137.

flächenspannung beträchtlich mit der spezifischen Oberfläche der Phasen. Wie die Existenz der flüssigen Kristalle lehrt, braucht hierdurch z. B. die optische Vektorialität des betreffenden Teilchens nicht vernichtet zu werden. Es besteht indessen die Möglichkeit, daß bei ganz extrem hohem Dispersitätsgrade die freie Oberflächenspannung auch bei festen Teilchen derartige Werte erlangt, daß sie auch die vektorielle Verkettung der Moleküle, welche die Kristallinität herbeiführt, zerstört. In dieser Hinsicht wäre z. B. eine Untersuchung des Einflusses großer Drucke auf die optischen Eigenschaften kristallinischer Flüssigkeiten von großem Interesse.

Von besonderer Wichtigkeit ist nun, daß dieser Einfluß der mit Wachsen der spezifischen Oberfläche zunehmenden freien Oberflächenspannung nicht nur theoretisch denkbar, sondern auch vielfach experimentell nachweisbar ist. Und zwar ist der Einfluß dieses Faktors zunächst auf die sinnfälligste Äußerung der vektorialen Natur eines Gebildes, nämlich auf die kristallinische Gestalt wiederholt festgestellt worden. Wie lange bekannt<sup>1)</sup>, treten bei mikroskopischer Beobachtung mancher Kristallisationsvorgänge zuerst kleine kugelförmige Gebilde auf (Globuliten), die sich gestaltlich zunächst in keiner Weise als Kristalle kennzeichnen lassen. Erst nachdem diese Globuliten eine bestimmte Größe erreicht haben, beginnen sich kristallinische Formen zu entwickeln. Es entstehen Kristalle mit abgerundeten Ecken usw.<sup>2)</sup> Ja, aus den Untersuchungen von Link, Frankenheim, Vogel-sang, Quincke, Bütschli und vielen anderen entstehen vielfach Kristalle sogar durch Zusammentreten dieser Globuliten zu „Margariten“, Waben usw.<sup>3)</sup> Es wäre nun von größtem

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 1, 1042.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. die schönen Mikrophotographien von P. P. von Weimarn in Koll.-Zeitschr. 2 (1908).

<sup>3)</sup> Prächtige Photographien solcher Wabenstrukturen kristallinischer Stoffe sind enthalten in O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen, Leipzig (1898).

Interesse festzustellen, ob die anderen Äußerungen der vektorialen Beschaffenheit dieser ersten Kristallstadien insbesondere also ihre optischen Eigentümlichkeiten auch erst wie die gestaltlichen eine Entwicklung durchmachen, oder ob sie von vornherein auch bei den kleinsten Globuliten schon völlig ausgebildet sind. Vielleicht könnte die mikroskopische Untersuchung durch ein analoges eingehenderes Studium der ultramikroskopischen Beugungsscheibchen erweitert werden. Würden z. B. die vektorialen Verschiedenheiten der Brechungskoeffizienten mancher Kristalle auch bei außerordentlich kleinen Dimensionen der letzteren fortbestehen, so dürften auch die Beugungsscheibchen in entsprechenden Fällen keine radial-symmetrische Beschaffenheit haben. Auch eine Untersuchung der anderen vektorialen, z. B. thermischen und elektrischen Eigenschaften feindisperser fester Teilchen wäre in in diesem Zusammenhange von Wichtigkeit. — Vor Erledigung dieser Fragen kann also die Annahme der vektorialen Beschaffenheit auch der feinsten Suspensioide noch nicht als endgültig sichergestellt angesehen werden.

*d) Kristallinität der Emulsoide.* Was die kristallinen oder vektorialen Eigenschaften der Emulsoide anbetrifft, so kann man entsprechend der verhältnismäßig geringen Zahl kristallinischer Flüssigkeiten, die zurzeit benannt sind, erwarten, nur in seltenen Fällen kristallinische emulsoide Phasen zu finden. In der Tat ist zwar eine Anzahl grober Emulsionen mit kristallinischer disperser Phase<sup>1)</sup>, nicht jedoch ein eindeutiges Beispiel eines kristallinen Emulsoids bekannt. Dies hängt z. T. damit zusammen, daß wegen des geringen Brechungsunterschiedes nur in seltenen Fällen eine optische Differenzierung der dispersen Teilphasen und damit eine Untersuchung der letzteren in bezug auf ihre vektoriale Eigenschaften möglich ist. Es ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen, daß spätere Forschungen die Existenz von Dispersoiden mit emulsoider kristallinischer Phase erweisen.

---

<sup>1)</sup> Siehe die zahlreichen Beispiele in O. Lehmann, Flüssige Kristalle usw. Leipzig (1906).



Sodann muß im Auge behalten werden, daß man speziell bei Flüssigkeiten alle Abstufungen oder Grade vektorialer Beschaffenheit nachweisen kann.<sup>1)</sup> Nicht nur finden sich unter den flüssigen Kristallen und kristallinen Flüssigkeiten Beispiele von sehr verschieden stark ausgesprochenen vektorialen gestaltlichen, optischen usw. Eigenschaften, sondern es wurde von O. Lehmann auch gezeigt, daß eine Fülle verschiedener äußerer Faktoren Art und Grad der Vektorialität beeinflussen kann. Derartige Einflüsse sind Zug- und Druckwirkungen, „Adsorptionskraft“ fester Körper, magnetische Einflüsse, Änderungen der Temperatur, des Lösungsmittels, Einflüsse von Zusätzen usw. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß Flüssigkeiten existieren, welche überhaupt erst unter dem Einfluß starker äußerer Wirkungen vektoriale Eigenschaften erhalten. So wiesen A. Cotton und H. Mouton<sup>2)</sup> nach, daß einige hochmolekulare flüssige organische Stoffe in einem starken magnetischen Felde doppelbrechend wurden. Von vielen typischen Emulsoiden<sup>3)</sup>, wie z. B. konzentrierteren Gelatine-lösungen (Gallerten), ist ein entsprechendes Verhalten unter dem Einflusse namentlich von Druck- und Zugwirkungen längst bekannt. Auch diejenigen Bestandteile der lebenden Substanz, welche kontraktile Funktionen auszuüben haben, zeigen bekanntlich sämtlich Doppelbrechung.<sup>4)</sup> In diesen Fällen handelt es sich also um eine Vektorialität, die dem betreffenden Gebilde nur zeitweilig oder nur unter dem Einflusse vorübergehender intensiverer Einwirkungen eigentümlich ist. Diese Gebilde würden also den geringsten Grad von Vektorialität sowohl in bezug auf Intensität als auch auf die Zahl vektorialer Eigen-

---

<sup>1)</sup> Man vergleiche z. B. den übersichtlichen Vortrag von O. Lehmann, *Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens*. Leipzig (1906) 29 ff.

<sup>2)</sup> A. Cotton und H. Mouton, *Compt. rend.* (1908.)

<sup>3)</sup> Siehe z. B. die zahlreichen von G. Quincke untersuchten Fälle in *Drudes Annalen d. Physik*.

<sup>4)</sup> Eine übersichtliche neuere Darstellung dieser Verhältnisse findet sich bei W. Engelmann, *Ber. Berl. Akad. d. Wiss.* 1906, 694.

schaften besitzen. Es erscheint daher einigermaßen willkürlich, ob man solche Systeme mit „künstlicher“ Vektorialität mit O. Lehmann<sup>1)</sup> und P. P. von Weimarn<sup>2)</sup> als flüssig-kristallinische bezeichnen will oder nicht.

---

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Verh. d. D. physik. Ges. 10, 321 (1908); 10, 406 (1908).

<sup>2)</sup> P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 3, 166 (1908).

---

## Sechstes Kapitel:

### Allgemeine Energetik der Dispersoide.

#### § 25. Die Oberflächenenergien.

*a) Die für Dispersoide charakteristischen Energiearten.*  
Nach der in den vorhergehenden Abschnitten gegebenen allgemeinen und topographischen Kennzeichnung dispersoider Systeme überhaupt sowie kolloider Systeme im speziellen, erscheint es von Interesse, festzustellen, welche Energiearten in besonders ausgeprägtem Maße in dispersoiden Systemen auftreten. Wie alle physischen Gebilde zeigen auch Dispersoide Erscheinungen, die auf Änderungen der Wärme, der strahlenden, elektrischen, chemischen usw. Energien zurückzuführen sind. Offenbar aber lassen sich manche Klassen physischer Systeme charakterisieren nach einer oder der andern Energieart, welche ganz besonders häufig sowie in besonders ausgeprägtem Maße an einer bestimmten Gruppe von Gebilden zu beobachten ist. So werden die Gase zweifellos durch ihr volumenergetisches Verhalten am besten charakterisiert, während andererseits für verdünnte Salzlösungen die elektrischen Erscheinungen besonders wesentlich erscheinen. In der Tat ergibt sich nun unmittelbar aus der allgemeinen Definition der Dispersoide, welche Energiearten in besonders großem Maßstabe bei diesen Gebilden in Erscheinung treten. Als das wesentlichste Charakteristikum dispersoider Systeme wurde oben die außerordentlich große Oberflächenentwicklung derselben bezeichnet; die absolute Oberflächengröße ist nun aber direkt ein Maß der Kapazitätsfaktoren der sogenannten Oberflächenenergien. Man kann daher mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit erwarten, daß gerade die Eigenschaften die-



ser Energiearten und solcher, welche im engen Zusammenhange mit ihnen stehen, eine große Rolle in dispersoiden Systemen spielen müssen. Namentlich gilt dies für alle Änderungen des dispersoiden Zustandes, die mit Vergrößerung oder Verkleinerung des Dispersitätsgrades verbunden sind; denn offenbar muß definitionsgemäß jede Änderung der Oberflächengröße als das Resultat von freien Oberflächenenergien oder von Kompensationen derselben durch andere Energien angesehen werden. Es sei hervorgehoben, daß schon frühzeitig und lange vor der eingehenden experimentellen und theoretischen Begründung der dispersoiden Auffassung der Kolloide Wilh. Ostwald auf die voraussichtlich große Bedeutung der Oberflächenenergien hingewiesen hat.

*b) Oberflächenenergie erster Art.* Die gewöhnlich in Betracht gezogene Oberflächenenergie setzt sich aus der absoluten Oberfläche als Kapazitätsfaktor und einer Oberflächenspannung als Intensitätsfaktor zusammen, die beim Vorhandensein von freier Energie die Oberfläche zu verkleinern bestrebt ist. Aus Gründen, die im folgenden Abschnitte erörtert werden, wollen wir diese als Oberflächenenergie erster Art und ihren Intensitätsfaktor als positive Oberflächenspannung bezeichnen. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Energieart sind die folgenden:

Wird Oberflächenenergie erster Art auf irgendeine Weise freigemacht, so verwandelt sich dieselbe unter Verkleinerung der Oberfläche in andre Energiearten, speziell in Wärme. Führt man umgekehrt in ein System, welches zur Entwicklung von freier Oberflächenenergie erster Art fähig ist, Wärme ein, so verringert sich die Oberflächenspannung desselben. Die Abnahme der Oberflächenspannung erfolgt dabei in erster Annäherung proportional der Temperatur. Stellt man eine elektrische Oberfläche her, dadurch, daß man zwei Phasen von verschiedener elektrischer Ladung so in Berührung miteinander bringt, daß die Potentialdifferenz sich nicht ausgleicht, so verringert sich die Oberflächenspannung in der betreffenden Oberfläche. Weiterhin variiert der Wert der Oberflächenspannung weitgehend mit der chemischen Natur

der sich berührenden Phasen. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten zwischen der Größe der Oberflächenspannung und der chemischen Natur der Phasen haben sich bisher noch nicht ergeben. Durch molekulardisperse, aber auch durch kolloide Verteilung einer Phase in einem Dispersionsmittel kann die Oberflächenspannung des letzteren sowohl erhöht als auch erniedrigt werden. (Näheres speziell über die letzteren Beziehungen siehe § 43.) Bei der Gesamtoberflächenspannung von Dispersoiden ist zu beachten, daß sich der Wert der Spannung als abhängig von dem Alter erweist, das die betreffende Oberfläche hat. Erniedrigt die disperse Phase die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels, so nimmt der Spannungswert ab mit dem Alter der Oberfläche. Erhöht dagegen die disperse Phase die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels, so treten im allgemeinen keine oder doch nur geringfügige Änderungen der Oberflächenspannung auf. Man bezeichnet den nach längerer Zeit erreichten Endwert einer Oberflächenspannung als statische Oberflächenspannung im Gegensatz zu der an möglichst jungen Oberflächen zu beobachtenden dynamischen. Auf die Ursachen dieser zeitlichen Änderungen wird weiter unten eingegangen werden (siehe § 81 ff.). Weitere Einzelheiten sowie die mannigfachen Meßmethoden der positiven Oberflächenspannung und der ihr zugeordneten Oberflächenenergie erster Art müssen in den Lehrbüchern der Physik und physikalischen Chemie eingesehen werden.

*c) Oberflächenenergie zweiter Art.* Man kann nun aus Gründen, deren eingehende Erörterung hier unterbleiben muß, die Möglichkeit der Existenz noch einer Oberflächenenergie zweiter Art in Erwägung ziehen. So existiert bekanntlich neben der für Gase charakteristischen Volumenergie, welche sich durch Vergrößerung des Volums in andere Energiearten verwandelt, eine zweite Volumenergie, die insofern der Oberflächenenergie erster Art vollkommen analog ist, als auch sie sich durch Verkleinerung des Volums in andere Energiearten umsetzt. Der Intensitätsfaktor dieser weniger bekannten Volumenergieart ist der sogenannte „Binnendruck“, dessen Wert bei Flüssigkeiten auf mehrere tausend Atmosphären geschätzt

werden kann. Ganz analog kann man nun vermuten, daß auch eine Oberflächenenergie existiert, die das Bestreben hat, unter Vergrößerung der Oberfläche sich in andre Energieformen zu verwandeln. Der Intensitätsfaktor dieser Oberflächenenergie könnte als expansive oder negative Oberflächenspannung bezeichnet werden. Es fragt sich nun, ob in der Tat Beweismaterial für die Existenz dieser zweiten Oberflächenenergie vorliegt, respektive ob sich Erscheinungen finden, die sich mit begrifflichem Gewinn unter die Eigenschaften und Wirkungen einer derartig bestimmten Oberflächenenergie zweiter Art zusammenfassen lassen.<sup>1)</sup>

In der Tat existieren nun einige Vorgänge, welche nur unter der Annahme einer Oberflächenenergie zweiter Art resp. einer expansiven Oberflächenspannung ihre Erklärung finden können. Dies sind die Oberflächenvergrößerungen, welche in streng zweiphasigen Systemen stattfinden. Bringt man z. B. unter dem Mikroskop einen Brocken festes Cholesterin, Lecithin usw.

---

<sup>1)</sup> In der Literatur finden sich an mehreren Stellen (bei Maxwell, Mensbrugghe, Wilh. Ostwald, Fuchs, van t'Hoff-Donnan, M. Heidenhain, L. Michaelis usw.) Erörterungen über die Möglichkeit der Existenz und die eventuellen Wirkungen des Intensitätsfaktors dieser Energieart, der expansiven Oberflächenspannung. Seit Anfang 1905 hat nun der Verfasser teils ohne Kenntnis der Arbeiten der genannten Autoren, teils vor dem Erscheinen derselben, sich mit dem Begriff der Oberflächenenergie zweiter Art beschäftigt. Da die Resultate dieser gedanklichen Untersuchung zu einigermaßen überraschenden und weittragenden Konsequenzen führten, hat der Verfasser es nicht gewagt, das bereits im Sommer 1905 zum dritten Male ungearbeitete Manuskript einer Schrift „Untersuchungen zur Theorie der Oberflächen- und Volumenenergie“ zu veröffentlichen. Seit der genannten Zeit ist das Manuskript wieder mehrmals einer Umarbeitung und Erweiterung und dementsprechend sein Inhalt einer wiederholten eingehenden Prüfung unterzogen worden. Durch das immer häufigere Auftreten ähnlicher Anschauungen sowie durch das ermunternde Urteil wissenschaftlicher Freunde sieht sich der Verfasser veranlaßt, diese wenn auch noch keineswegs beendeten Untersuchungen doch zu veröffentlichen. Sie werden im Verlaufe des Jahres bei Theodor Steinkopff-Dresden erscheinen. — In dieser Schrift sind weitere Einzelheiten über die Eigenschaften der Oberflächenenergie zweiter Art und über ihre Rolle in dispersoiden Systemen einzusehen.



allseitig in Berührung mit Wasser, so vergrößert sich die Berührungsfläche Cholesterin-Wasser zusehends. Es entstehen die bekannten merkwürdigen Auswüchse, Fäden, Tropfen usw., die von von Brücke als „Myelinformen“ bezeichnet wurden. Diese freiwillige Oberflächenvergrößerung geht so lange vor sich, bis das Lecithin hoch dispers, ja kolloid geworden ist. Analoge „freiwillige“ Oberflächenvergrößerungen in streng zweiphasigen Systemen zeigen z. B. auch Ölsäuren in Seifenlösung (freiwillige Emulsionierung). Fernerhin aber gehören zu denselben Vorgängen offenbar die Fälle „kolloider Auflösung“ z. B. von Eiweißkristallen, festen kristallinen Farbstoffen usw. Erinnert man sich endlich, daß sowohl theoretisch als auch experimentell vollkommen stetige Übergänge zwischen grob dispersen, kolloiden und molekulardispersen Systemen vorhanden sind, so ergibt sich als letzte und vielleicht wichtigste Konsequenz, daß auch die Vorgänge der molekularen oder „echten Lösung“ als derartige freiwillige, außerordentlich weitgehende Oberflächenvergrößerungen in zweiphasigen Systemen anzusehen sind.<sup>1)</sup> Der Grad der Zer-

---

<sup>1)</sup> Auch in den modernsten Lehrbüchern der Physik wird als einzige physikalische Bedingung für das Eintreten eines Lösungsvorganges das Nullwerden der positiven Oberflächenspannung angegeben. Damit ist indessen für die Charakteristik des Lösungsvorganges so gut wie nichts ausgesagt, da die Feststellung des Nichtvorhandenseins einer Energie offenbar keinen Aufschluß darüber gibt, woher die zur Auflösung nötige Arbeit stammt. — Auf die experimentelle Möglichkeit von freiwilligen Oberflächenvergrößerungen in zweiphasigen Systemen muß darum besonderer Wert gelegt werden, weil in dreiphasigen Gebilden bekanntlich auch Oberflächenvergrößerungen auf Grund dreier positiver Oberflächenspannungen stattfinden können (Ausbreiten von Öl auf Wasser). — Bezüglich der Auffassung, daß der Lösungsvorgang ein „chemischer“ sei, bei welchem Verbindungen von Lösungsmittel und Gelöstem in unbestimmten Verhältnissen gebildet werden, sei hier nur bemerkt, daß diese Annahme, selbst wenn sie sich widerspruchsfrei durchführen ließe, offenbar nicht die außerordentliche Oberflächenvergrößerung charakterisiert, die beim Lösen zweier Phasen stattfindet. Diese Oberflächenvergrößerung ist aber per definitionem ein physikalischer Vorgang, welcher wie alle physikalischen Erscheinungen unter anderem auch von den chemischen

teilung hängt dabei offenbar von dem Betrage der vorhandenen freien Oberflächenenergie zweiter Art ab. Der höchste Betrag ist offenbar zwischen zwei Phasen dann vorhanden, wenn sich dieselben molekular- oder iondispers lösen.

Sodann kann man theoretisch eine große Anzahl der Eigenschaften dieser Oberflächenenergie zweiter Art voraussagen, und zwar auf Grund der Analogie der beiden Volumenergien, die sich in den meisten Beziehungen reziprok zueinander verhalten. So nimmt die positive Oberflächenspannung in der Regel ab mit zunehmender Temperatur; umgekehrt sollte die expansive Oberflächenspannung bei steigender Temperatur zunehmen. Dieser Forderung entspricht die allgemeine Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur. Weiterhin nimmt die positive Oberflächenspannung ab, falls eine Potentialdifferenz an der Oberfläche hergestellt wird; die negative Oberflächenspannung sollte unter diesen Umständen zunehmen. In der Tat tritt dies ein, und zwar ist bei genügend großer Potentialdifferenz die Zunahme der expansiven Oberflächenspannung derartig groß, daß eine „elektrische Lösung“ z. B. von Metallen auf diese Weise erfolgen kann. (Elektrische Kolloidsynthese nach Bredig, Svedberg usw.; siehe § 63.) Wie erwähnt, lassen sich nur wenige stöchiometrische Beziehungen zwischen den Oberflächenspannungswerten verschiedener Stoffe aufstellen. Eine ähnliche große Mannigfaltigkeit sollte daher auch für die Werte der expansiven Oberflächenspannung bestehen. Dieser For-

---

Eigenschaften der beiden Phasen, ebenso aber von ihren elektrischen, thermischen usw. Eigentümlichkeiten abhängt, wobei die genannten Energiearten besonders den Umfang der Oberflächenvergrößerung beeinflussen. Sieht man also als Charakteristikum sowohl der kolloiden als auch der molekulardispersen Lösung die weitgehende „Zerteilung“ des Gelösten an, so ist eben jeder Lösungsvorgang physikalischer Natur. Von einer „chemischen“ Lösung könnte man nur dann sprechen, wenn auf Grund der im Texte erörterten Beziehungen zwischen Oberflächenenergie zweiter Art und z. B. auch chemischer Energie, ausschließlich oder vorwiegend durch Umwandlung von letzterer freie Oberflächenenergie zweiter Art entsteht. Ein derartiger Fall ist z. B. das Auflösen von Metallen in Säuren. (Näheres siehe in der in Vorbereitung befindlichen Schrift des Verfassers.)



derung entspricht das weitgehende Fehlen von stöchiometrischen Gesetzmäßigkeiten für die Löslichkeit der Stoffe usw.

Diese Bemerkungen mögen genügen, um die Angemessenheit der Annahme einer Oberflächenenergie zweiter Art mit den geschilderten Eigenschaften zu demonstrieren. Im speziellen Teile des vorliegenden Buches wird dementsprechend an mehreren Stellen von dem Begriff dieser Energieart Gebrauch gemacht werden.

## § 26. Abhängigkeit der Oberflächenenergien von der spezifischen Oberfläche.

*a) Oberflächenenergie erster Art und spezifische Oberfläche.* Neben den angedeuteten Beziehungen zwischen den Oberflächenenergien und anderen Energiearten existiert nun ein für die Charakteristik der Dispersoide außerordentlich wichtiger Zusammenhang zwischen den Oberflächenenergien und der Gestalt der Phasen, an deren Grenzflächen sich diese Energien finden. Ziehen wir zunächst die Oberflächenenergie erster Art in Betracht, so treten bekanntlich ihre augenfälligsten Wirkungen in solchen Systemen auf, deren Oberflächen entweder stark gekrümmt sind oder, bei ebener Begrenzung, nur ein relativ kleines Volum umschließen. Beispiele für den Einfluß stark gekrümmter Oberflächen sind die sogenannten Kapillarerscheinungen im strengen Sinne des Worts. Den Einfluß des zweiten Faktors demonstriert z. B. die Beziehung zwischen der Steighöhe von Flüssigkeiten innerhalb zweier Glasplatten, von denen zwei Kanten sich unter einem sehr kleinen Winkel berühren, und der Schichtdicke der Flüssigkeit und des darüber befindlichen Gasraumes. Der gemeinsame Ausdruck für den Einfluß sowohl der Krümmung als auch der Schichtdicke auf die Größe des Effektes der Oberflächenenergie erster Art findet sich in der Beziehung zwischen Oberflächenenergie und spezifischer Oberfläche der Phasen, deren Grenzfläche in Frage kommt. Sowohl Gebilde mit starker Krümmung als auch solche von geringer Schichtdicke besitzen offenbar verhältnismäßig mehr absolute Oberfläche als gleichgroße Volumina von wenig gekrümm-



ter Begrenzungsfläche oder großer Schichtdicke. Durch Entwicklung der absoluten Oberfläche oder Vermehrung der spezifischen Oberfläche findet also eine Konzentrationserhöhung der Oberflächenenergie in einem gegebenen Volum statt.

Wenden wir dieses Ergebnis auf typische Dispersoide an, so erweist sich, daß der gesamte Energieinhalt der dispersen Phase absolut mehr Oberflächenenergie enthält als ein nicht disperses gleichgroßes Volum desselben Stoffes. Aber auch für den gesamten Energieinhalt eines einzelnen Teilchens ergibt sich eine relative Zunahme des ihm eigentümlichen Betrages an Oberflächenenergie. Denn es muß beachtet werden, daß mit der Zerteilung die Kapazitätsfaktoren anderer Energien, z. B. das Volum und die Masse, absolut weit stärker abnehmen als die Oberfläche. Während bei einmaliger dezimaler Zerteilung eines Würfels (siehe Tab. 1, S. 85) das Volum und die Masse auf  $\frac{1}{1000}$  sinkt, wird die Oberfläche eines Teilwürfels nur um  $\frac{1}{100}$  kleiner. Je größer der Dispersitätsgrad ist, um so mehr „enthält“ die disperse Phase Oberfläche. Ja, bei Dispersoiden, in welchen die disperse Phase so fein zerteilt ist, daß der Durchmesser der einzelnen Teilchen nur das Doppelte der molekularen Wirkungssphäre beträgt, können wir sagen, daß die disperse Phase nur „aus Oberfläche besteht“. Die hierdurch hervorgerufene Verschiebung des Mischungsverhältnisses der verschiedenen Energiearten der dispersen Teilchen zugunsten der in den Oberflächen befindlichen Energien muß offenbar von wesentlichem Einfluß auf den Charakter dieser Systeme sein.

*b) Oberflächenenergie zweiter Art und spezifische Oberfläche.* Was die Abhängigkeit der Oberflächenenergie zweiter Art von der spezifischen Oberfläche der Phasen anbetrifft, so folgt schon aus der Tatsache, daß auch diese Energieart die absolute Oberfläche als Kapazitätsfaktor enthält, mit Notwendigkeit die Annahme, daß auch ihre Wirkungen mit wachsender Krümmung, abnehmender Schichtdicke oder endlich zunehmender Dispersität sich steigern müssen. Es fragt sich nun, ob auch für diese Wirkungen experimentelle Belege vorhanden sind. In der Tat existieren solche in dem sog. Einfluß

der Korngröße auf die Löslichkeit fester Stoffe. Bekanntlich ist durch Wilh. Ostwald<sup>1)</sup>, G. Hulett<sup>2)</sup> u. a. gezeigt worden, daß Stoffe in dispersem z. B. fein verriebenem Zustande ganz beträchtlich löslicher sind als in grob disperser Form. So fand Hulett, daß Quecksilberoxyd in möglichst fein zerriebenem Zustande mehr als dreimal löslicher in Wasser war als in groben Stücken. Gemäß der oben skizzierten Auffassung des Lösungsvorganges als einer außerordentlichen Oberflächenvergrößerung infolge des Vorhandenseins von Oberflächenenergie zweiter Art ergibt sich dieser Einfluß als das Resultat der absoluten Vermehrung dieser Oberflächenenergie durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche.

*c) Abhängigkeit der Oberflächenspannungen von der Schichtdicke.* Neben diesem Einfluß der spezifischen Oberfläche auf die absoluten und relativen Mengen der Oberflächenenergien ist noch eine weitere Beziehung zwischen Gestalt und Oberflächenenergien vorhanden, die beim Vergleich von verschiedenen gleichgroßen Oberflächen zum Vorschein kommt. Diese Beziehung beruht auf der theoretisch wie experimentell gestützten Tatsache, daß die unmittelbaren Wirkungen der Oberflächenenergien sich bis zu einer gewissen Tiefe zu beiden Seiten der mathematischen Berührungsfläche hinab erstrecken.

Betrachten wir gekrümmte Flächen, so ergibt sich, daß diese Wirkungen der Oberflächenenergien in die Tiefe je nach der konvexen oder konkaven Form sowie je nach der in Betracht gezogenen Phase sich gegenseitig abschwächen oder verstärken werden. Untersuchen wir z. B. eine Fläche mit positiver Oberflächenspannung, die konvex zu der einen Phase gekrümmt ist, so werden die Tiefenwirkungen sich in bezug auf die „konvexe“ Phase gegenseitig verstärken, in bezug auf die „konkave“ Phase dagegen abschwächen. Da diese Tiefenwirkungen entweder als Folgen der Oberflächenenergien oder umgekehrt die letzteren als die resultierenden Wirkungen der Änderungen der Beschaffenheit einer Phase bei Berührung mit einer

---

<sup>1)</sup> Wilh. Ostwald, Z. f. physik. Chem. 34, 496 (1900).

<sup>2)</sup> G. Hulett, Z. f. physik. Chem. 37, 385 (1901); siehe auch Hulett u. Allen, Journ. Am. Chem. Soc. 24, 667 (1902).



anderen aufgefaßt werden müssen, so werden umgekehrt die gegenseitigen Verstärkungen oder Abschwächungen der Tiefenwirkungen auch die Oberflächenenergien und speziell ihre Intensitätsfaktoren, die Spannungen, beeinflussen. Falls die durch Krümmung einer Oberfläche gleichzeitig und in entgegengesetztem Sinne hervorgerufenen Verstärkungen und Abschwächungen der Tiefenwirkungen sich nicht einander aufheben, können also die Oberflächenspannungen je nach der Krümmung in ein und derselben Oberfläche verschiedene Werte annehmen.

Ganz besondere Verhältnisse treten ein, wenn die Krümmung so groß, die Teilchen so klein sind oder eine der Phasen eine so geringe Schichtdicke hat, daß die Schichten, in denen sich noch die Wirkungen der Oberflächenenergien zeigen, sich nahe kommen oder berühren. Wie sowohl auf molekulartheoretischem Wege mehrfach<sup>1)</sup> als auch auf thermodynamischer Grundlage gezeigt werden kann<sup>2)</sup>, ändern sich unter diesen Bedingungen die Intensitätsfaktoren der Oberflächenenergien in beträchtlichem Maße. Wichtig ist, daß die Veränderlichkeit zunächst der positiven Oberflächenspannung bei sehr kleinen Dimensionen auch experimentell z. B. durch die Untersuchungen von Reynold und Rücker<sup>3)</sup> an Seifenhäutchen erwiesen worden ist. Was den experimentellen Nachweis der Veränderlichkeit der negativen Oberflächenspannung bei sehr kleinen Dimensionen anbelangt, so ist bisher keine direkte Methode zur Messung dieser Spannung unter den genannten Umständen bekannt. Für eine indirekte Feststellung des Wertes der expansiven Oberflächenspannung bei sehr kleinen Dimensionen wären offenbar Molekulardispersoide oder noch besser Iondispersoide in Betrachtung zu ziehen. Man könnte speziell an die Eigenschaften sehr verdünnter resp. weitgehend ionisierter Elektrolytlösungen denken, und die Eigentümlichkeiten, die sich bei sehr großen

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (V) 30, 475 (1890).

<sup>2)</sup> W. Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig (1892), 274; van der Waals und Kohnstamm, Lehrb. d. Thermodynamik I (1908), 207 ff.

<sup>3)</sup> Reynold und Rücker, Phil. Trans. Roy. Soc. London (2) 177, 627 (1886).



Verdünnungen bezüglich der Leitfähigkeit, aber auch der inneren Reibung (negative Reibung) ergeben, mit entsprechenden Variationen der negativen Oberflächenspannung in Zusammenhang bringen.

**§ 27. Einfluß der spezifischen Oberfläche auf die Beziehungen zwischen Oberflächenenergien und anderen Energiearten.**

*a) Spezifische Oberfläche und Volumenergie; Krümmungsdruck.* Eine besonders wichtige Rolle spielen die Beziehungen zwischen Oberflächenenergien und Volumenergien bei den Vorgängen in Dispersoiden. Befinden sich die Oberflächenenergien nicht nur in einer ebenen Fläche, sondern handelt es sich um Gebilde mit einem räumlich abgeschlossenen Flächensystem oder aber um gekrümmte Oberflächen, so üben die beiden Oberflächenspannungen einen Druck aus. Korrekter gesagt, verwandeln sich bei derartigen Gebilden und besonders bei gekrümmten Oberflächen die Oberflächenenergien, sowie ihnen überhaupt Umwandlungsmöglichkeit gegeben wird, besonders leicht in Volumenergie. Handelt es sich z. B. um die positive Oberflächenspannung eines stark gekrümmten Gebildes, so bewirkt der zentripetal gerichtete sog. Kapillar- oder Krümmungsdruck bei vorhandener Volumelastizität z. B. eine Änderung der Dichte. Analog würde bei Vorhandensein von expansiver Oberflächenspannung ein zentrifugal gerichteter Druck und eine entsprechende Volumvergrößerung oder Dichteverminderung zu erwarten sein. Derartige Beziehungen zwischen Oberflächen- und Volumenergien lassen sich nun auch vielfach praktisch nachweisen und spielen naturgemäß gerade bei Dispersoiden eine wichtige Rolle. Im speziellen Teile des vorliegenden Buches wird gezeigt werden, daß insbesondere Vergrößerungen der Dichte als Folgen eines positiven Kapillardruckes experimentell nachgewiesen werden können.

*b) Spezifische Oberfläche und Änderungen der Formart.* Eine andere Gruppe wichtiger Einflüsse der in dispersen Gebilden dominierenden Oberflächenenergien zeigt sich in der Abhängigkeit der Temperatur (und entsprechend des Druckes),

bei denen Formartänderungen eintreten, von der spezifischen Oberfläche der betreffenden Gebilde. So läßt sich z. B. zeigen, daß der Dampfdruck kleinerer Tröpfchen oder Partikel bei gegebener Temperatur größer ist als der Dampfdruck desselben Stoffes in großer Masse. Kleinere Tröpfchen verdampfen daher leichter und werden in einem abgeschlossenen System auf den größeren Tröpfchen wieder kondensiert<sup>1)</sup>. Ebenso wie eine Herabsetzung der Verdampfungstemperatur mit zunehmender spezifischer Oberfläche findet auch eine Erniedrigung des Schmelzpunktes fester Körper bei Vermehrung ihrer spezifischen Oberfläche statt. So zeigte z. B. Pawlow<sup>2)</sup>, daß feinste Stäubchen von Salol, Antipyrin usw. bei einer Temperatur schmolzen, die bis um ca.  $7^{\circ}$  niedriger war als die Schmelztemperatur großer Partikel. Auch bei den analogen Erscheinungen des Erstarrens oder Gefrierens homogener Systeme läßt sich ein weitgehender Einfluß der spezifischen Oberfläche resp. der Krümmung nachweisen. So gefriert Filtrierpapier, das mit destilliertem Wasser getränkt ist, nach Müller-Thurgau<sup>3)</sup> bei  $-0,1^{\circ}$ , eine mit Wasser getränkte Tonkugel nach Bachmetjew<sup>4)</sup> erst bei  $-0,7^{\circ}$ . Es ist hierbei zu beachten, daß diese Zahlen nicht die Grenzen der sog. Unterkühlbarkeit des Wassers, die bekanntlich sehr viel tiefer liegen, angeben, sondern daß sie die Temperatur anzeigen, bei der nach Aufheben der Unterkühlung das Gefrieren stattfindet.

Bei diesen Vorgängen des Verdampfens, Schmelzens und Gefrierens ändert sich bekanntlich eine ganze Anzahl von Energien; es finden positive und negative Volum- und Dichteänderungen statt, feste Körper erlangen beim Schmelzen freie Oberflächenenergie erster Art, die optischen Eigenschaften ändern sich usw. Es ist daher zurzeit eine Verknüpfung der einzelnen Energieänderungen mit den gleichzeitig variieren-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Aufl. II 2, 362.

<sup>2)</sup> Pawlow, Z. f. physik. Chem. 65, 1, 545 (1909).

<sup>3)</sup> Müller-Thurgau, Landwirtschaftl. Jahrb. 9, 176 (1880).

<sup>4)</sup> Bachmetjew, Z. f. wissenschaft. Zoologie 66, 584 (1899).



den Oberflächenenergien, deren Wirksamkeit mit wachsender spezifischer Oberfläche zunimmt, nicht möglich.

*c) Spezifische Oberfläche und elektrische Energie.* Auch die Beziehungen zwischen elektrischer Energie und den Oberflächenenergien müssen sich ändern, falls makroheterogene und disperse Systeme miteinander verglichen werden. So zeigte DesCoudres<sup>1)</sup>, daß sich entsprechend dieser Theorie ein Potentialunterschied zwischen gekrümmten und ebenen Quecksilberoberflächen experimentell nachweisen und in erster Annäherung auch berechnen läßt. Sodann ist in diesem Zusammenhang die wichtige Untersuchung von H. von Steinwehr<sup>2)</sup> zu nennen, aus welcher hervorgeht, daß fein zerriebenes Merkursulfat, wie es z. B. zur Herstellung von Normalelektroden benutzt wird, eine größere Potentialdifferenz gegenüber seiner gesättigten Lösung zeigt als derselbe Stoff von geringerem Dispersitätsgrade. Weitere Beziehungen zwischen der Größe der spezifischen Oberfläche von Elektroden und elektrochemischen Erscheinungen finden sich in einer Arbeit von G. Bredig<sup>3)</sup> erörtert.

Schon aus ganz allgemeinen Gründen kann man erwarten, daß die Beziehungen zwischen Oberflächenenergien und elektrischer Energie gerade bei Dispersoiden eine große Rolle spielen werden. Die Mehrzahl der uns bisher bekannten elektrischen Erscheinungen findet nämlich gerade an Oberflächen statt, da die elektrische Energie im Gegensatz z. B. zur Wärme das Bestreben hat, sich innerhalb eines homogenen Körpers an seine Oberfläche zu begeben. So ist z. B. die Kapazität eines hohlen Metallkondensators im wesentlichen die gleiche wie die eines entsprechenden massiven Körpers. Die elektrische Energie wird daher besonders leicht und häufig mit den Oberflächenenergien in Wechselwirkung treten. In der Tat wird aus dem speziellen Teile des vorliegenden Buches die wichtige Rolle der elektrischen Erscheinungen in kolloiden Systemen zur Genüge hervorgehen.

<sup>1)</sup> Des Coudres, Wiedem. Ann. d. Phys. 46, 292 (1892).

<sup>2)</sup> H. von Steinwehr, Z. f. Instrumentenkunde 25, 205 (1905); Z. f. Elektrochem. 12, 578 (1906).

<sup>3)</sup> G. Bredig, Z. f. Elektroch. 12, 589 (1906).



d) *Spezifische Oberfläche und chemische Energie.* Endlich beeinflußt auch eine große spezifische Oberfläche resp. eine große räumliche Konzentration der Oberflächenenergien in bedeutsamem Maße die chemischen Vorgänge in Dispersoiden. Schon aus der Existenz der Kapillardrucke und aus den Dichteänderungen, welche infolge dieser Drucke entstehen können, ergibt sich eine Beeinflussung zunächst der Geschwindigkeit chemischer Vorgänge. Denn die Schnelligkeit eines chemischen Vorgangs hängt u. a. auch von der Dichte oder Konzentration der Reaktionskomponenten ab. Sodann aber läßt sich zunächst theoretisch zeigen<sup>1)</sup>, daß auch die endgültige Menge des Reaktionsproduktes unter dem Einfluß großer räumlicher Konzentrationen der Oberflächenenergien, also z. B. in Dispersoiden, variieren kann. Findet nämlich die chemische Reaktion in der Berührungsschicht zweier Phasen statt, in der z. B. eine positive Oberflächenspannung vorhanden ist, so können im Verlauf der Reaktion zwei Fälle eintreten. Entweder kann diese Oberflächenspannung durch die chemische Veränderung der beiden Phasen erhöht oder erniedrigt werden. Im ersteren Falle würde der „chemische Widerstand“, d. h. die Geschwindigkeit der entgegengesetzt verlaufenden Reaktion durch die zur weiteren Vermehrung der Oberflächenspannung benötigte Energieumwandlung vergrößert werden. Im anderen Falle, bei Verkleinerung der Oberflächenspannung während der Reaktion, wird im Gegenteil eine Beschleunigung der Reaktion eintreten, da die entstehende freie Oberflächenenergie sich in chemische Energie umzuwandeln bestrebt sein wird. Neben dieser Beschleunigung wird aber auch eine Zunahme des Reaktionsproduktes erfolgen, da die zu seiner Bildung verfügbare chemische Energie noch um

---

<sup>1)</sup> J. J. Thomson, *Applications of Dynamics to Physics and Chemistry*, London (1888), 203, 234; siehe auch die ausführliche aber nicht einwandfreie Behandlung dieser Frage bei T. B. Robertson, *Koll.-Zeitschr.* 3, 49ff., bes. Abschn. 3 (1908). Daß auch das osmotische Gleichgewicht zweier Molekulardispersoide sowie die Verteilung eines molekulardispersen Stoffes zwischen zwei Phasen von der spezifischen Oberfläche der Phasen abhängt, ist theoretisch von F. Kaufler (*Z. f. physik. Chem.* 43, 686, 1903) gezeigt worden.

den Betrag vermehrt wird, der aus der gleichzeitigen Umwandlung der Oberflächenenergie stammt. In gleicher Weise wie eine Temperaturerhöhung wird also auch eine außerordentlich große spezifische Oberfläche imstande sein, das „Gleichgewicht“ einer chemischen Reaktion zu verschieben.

Experimentelle Belege für diese Wirkungen finden sich vielfach in Dispersoiden. So treten im Gefolge der sogenannten Adsorptionserscheinungen (siehe Kap. 20), bei welchen kräftige Oberflächenspannungsänderungen und zwar wesentlich Erniedrigungen der positiven Spannungen vor sich gehen, vielfach chemische Reaktionen auf, die in grob dispersen Systemen entweder außerordentlich langsam verlaufen oder nur eine verschwindende Menge des Reaktionsproduktes ergeben. Auch die Erscheinungen der „heterogenen Katalyse“, wie sie z. B. durch Platinschwamm oder Platinsol hervorgerufen werden<sup>1)</sup>, gehören zweifellos zu den Vorgängen, welche durch die außerordentlich große räumliche Konzentration der Oberflächenenergien resp. durch die Wirkungen, die eine solche auf die chemischen Eigenschaften ausübt, charakterisiert werden.

Man findet zuweilen in der kolloidchemischen Literatur die Angabe, daß kolloide Lösungen nur „träge“ chemisch reagieren. Diese Angabe ist auf Grund der gegebenen Erörterungen nicht richtig in bezug auf grob disperse Systeme. Im Vergleich jedoch zur Reaktionsfähigkeit der Molekular- und Iondispersoide trifft diese Feststellung zu, da bei einem gegebenen dispersoiden Stoffpaare die Reaktionsfähigkeit offenbar abnimmt mit abnehmendem Dispersitätsgrade. Bei Molekular- und Iondispersoiden, deren disperse Teilchen ganz oder fast ganz „aus Oberfläche bestehen“, sollte man dementsprechend ein ganz ungeheures Hervortreten der Wirkungen der Oberflächenenergien erwarten. In der Tat kann man in diesem Zusammenhange an den alten Chemikerspruch „Corpora non agunt nisi soluta“ denken. Weiterhin aber muß auch der Anteil der chemischen Energie, welcher aus der Umwandlung der Oberflächenenergien bei chemischen Reaktionen in dispersen

<sup>1)</sup> Siehe z. B. G. Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig (1901); ferner Bredig, Z. f. Elektroch. 12, 589 (1906).

Systemen stammt, zunehmen mit wachsendem Dispersitätsgrade. Haben wir es mit maximalen Dispersitätswerten zu tun, d. h. mit „unteilbaren“ Molekülen oder Atomen oder gar Elektronen, so könnte man eine Auffassung entwickeln, nach der die chemischen Reaktionen, die „Vereinigungen“ und „Trennungen“ der Moleküle oder Atome usw. nur durch die diesen Vorgängen entsprechenden Verkleinerungen und Vergrößerungen der Teilchenoberflächen hervorgerufen werden. Die Dynamik der Moleküle und Atome, im speziellen die Wirkungen der chemischen Energie könnten in diesem Sinne also als Äußerungen der Oberflächenenergien maximal disperser Teilchen angesehen werden. Die von jeher postulierte und auf mannigfache Weise nachgewiesene Diskontinuität der Materie ist gleichbedeutend mit dem Vorhandensein einer ungeheuren absoluten wie spezifischen Oberfläche, und die allgemeinsten Veränderungen dieser Diskontinuität sind notwendigerweise verknüpft mit Veränderungen der Oberflächengröße oder des Diskontinuitätsgrades der Stoffe, d. h. mit Änderungen der Kapazitätsfaktoren sowie der räumlichen Konzentrationen der Oberflächenenergien<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Die Geschichte der Wissenschaft lehrt, daß zwar stets an der Diskontinuität der Materie festgehalten wurde, daß aber nacheinander verschiedene Energiearten für die elementaren Änderungen der Diskontinuität verantwortlich gemacht oder derselben zugeordnet wurden. So wurde nacheinander mit der Diskontinuität Distanzenergie (anziehende und abstoßende Kräfte), kinetische Energie, und in letzter Zeit bekanntlich elektrische Energie verknüpft. Es ist nun von Interesse, darauf hinzuweisen, daß diese elektrische Theorie der Struktur der Materie sehr nahe der Auffassung kommt, nach der die Oberflächenenergien diejenigen Kräfte sind, welche die elementaren Diskontinuitätsänderungen bewirken. Denn es wurde schon oben (S. 138) darauf hingewiesen, daß die elektrischen Erscheinungen vorzugsweise an Oberflächen auftreten. Es erscheint also nur als ein weiterer Schritt in einer schon eingeschlagenen Richtung, wenn man der Diskontinuität als dem Kapazitätsfaktor der Oberflächenenergien die ihr definitionsgemäß zugeordneten Intensitätsfaktoren und Energiearten, nämlich die Oberflächenspannungen und Oberflächenenergien als „Kräfte“ zuordnet, die von ebensolcher Verbreitung und Wichtigkeit sind wie die Diskontinuität der Materie selbst.

---



## Siebentes Kapitel:

### **Die Verbreitung des kolloiden Zustandes und der Begriff der Kolloidchemie.**

#### **§ 28. Die weitgehende Unabhängigkeit des kolloiden Zustandes von der chemischen Natur der Phasen.**

Im geschichtlichen Teile dieses Buches wurde ausführlich darauf hingewiesen, daß die Zahl der bekannten kolloiden Systeme im Verlaufe der Entwicklung der Kolloidchemie ständig zugenommen hat. Während früher die kolloide Natur als spezifisch für bestimmte chemische Stoffe galt, erwies vor allen Dingen das Auffinden allgemeiner Darstellungsmethoden kolloider Systeme, daß die „Kolloidsubstanzen“ nicht nur vereinzelte Stoffe von besonderer Merkwürdigkeit sind. Zurzeit kann man sagen, daß speziell alle Stoffe, die in fester Form vorkommen, mittelst dieser oder jener Darstellungsmethoden (siehe Kap. 16) in kolloidem Zustande hergestellt worden sind oder doch mit großer Wahrscheinlichkeit dargestellt werden können. So hat P. P. von Weimarn mit einer einzigen Methode allein über 200 verschiedene chemische Stoffe (Salze, Elemente usw.) in kolloidem Zustande hergestellt. Natürlich lassen sich verschiedene Stoffe mit verschiedener Leichtigkeit in den kolloiden Zustand versetzen. Irgendwelche ausschlaggebenden Einflüsse der chemischen Natur der Stoffe, deren Dispersion man anstrebt, haben sich indessen nicht erkennen lassen.

Auch die chemische Natur eines Dispersionsmittels ist nicht von prinzipieller Bedeutung für seine Fähigkeit, einen zweiten Stoff in kolloidem Zustande zu halten. Schon Graham wußte, daß sich verschiedene Dispersionsmittel ohne Aufheben des

kolloiden Zustandes gegenseitig ersetzen können. Je nach dem Dispersionsmittel (Wasser, Alkohol, Schwefelsäure usw.) bezeichnete er die betreffenden Sole z. B. der Kieselsäure als Kieselsäure-Hydrosol, -Alkohol, -Sulphasol usw., die entsprechenden Gele als Kieselsäure-Hydrogel, -Alkogel, -Sulphagel usw.

Sodann wird auch der suspensoide oder emulsoide Charakter eines Kolloids nicht ausschlaggebend von der chemischen Natur der dispersen Phase bestimmt. Es gibt sowohl anorganische wie organische Suspensoide und Emulsoide. Im allgemeinen sind z. B. emulsoide Zustandsformen bei Eiweißstoffen häufiger als suspensoide; indessen gibt es auch unter diesen Stoffen zweifellos solche in suspensoidem Zustande, wie die Fällbarkeit durch Elektrolytspuren, die relativ geringe innere Reibung usw. beweist (siehe § 23). Ja, ein und derselbe Stoff kann sowohl in suspensoidem als auch in emulsoidem Zustand (als Gallerte) je nach den Herstellungsbedingungen erhalten werden, wie P. P. von Weimarn in seinen fundamentalen Untersuchungen gezeigt hat. Auch je nach dem Dispersionsmittel kann ein und derselbe Stoff sowohl suspensoiden als auch emulsoiden Charakter aufweisen, wie z. B. bei Farbstoffen von Freundlich und Neumann (siehe § 23) gefunden wurde.

Endlich aber ergab sich, daß ein und derselbe chemische Stoff unter verschiedenen Umständen sowohl als Kristalloid als auch als Kolloid auftreten kann. Es sei hier erinnert z. B. an die Kristallisation des Eiweißes einerseits, andererseits an die Herstellung kolloider Formen gewöhnlich ausgesprochen kristalloider Stoffe wie z. B. des Kochsalzes<sup>1)</sup>. In neuerer Zeit ist dann von P. P. von Weimarn (l. c.) gezeigt worden, daß allein eine Änderung der Konzentration der Reaktionskomponenten bei der Herstellung des betreffenden Stoffes genügt, um denselben entweder in kolloidem oder kristallinischem Zustande ausfallen zu lassen (siehe § 65, d). Diese Tatsachen demonstrieren vielleicht am deutlichsten die prin-

---

<sup>1)</sup> Paal, Ber. d. D. chem. Ges. 39, 1436, 2859, 2863 (1906).

zipielle Unabhängigkeit des kolloiden ebenso wie des kristalloiden Zustandes von der speziellen chemischen Zusammensetzung der Stoffe.

Als allgemeinstes Ergebnis dieser Tatsachen, die im einzelnen im speziellen Teile dieses Buches behandelt werden, ergibt sich der zuerst von P. P. von Weimarn gezogene Schluß, daß der kolloide Zustand ebenso wie der kristalloide eine allgemein mögliche Zustandsform der Materie ist.

Mit der Feststellung der prinzipiellen Unabhängigkeit des kolloiden Zustandes von der chemischen Zusammensetzung der Phasen soll natürlich nicht in Abrede gestellt werden, daß die Eigenschaften von Dispersoiden bei verschiedener chemischer Zusammensetzung der Phasen verschieden sind. Im Gegenteile sind bereits Beispiele angeführt worden, aus denen hervorgeht, daß z. B. ein und derselbe chemische Stoff je nach dem Dispersionsmittel einen ganz verschiedenen dispersen Zustand annehmen kann. Die gewöhnliche Kennzeichnung dieses Verhaltens, nach welcher die „chemische Natur“ der Phasen für die betreffenden Veränderungen verantwortlich sein soll, ist leicht irreführend. Denn es sind offenbar nicht die chemischen Eigenschaften, also die Zusammensetzung und die Reaktionsfähigkeit der Phasen, die es veranlassen, daß ein Stoff z. B. je nach dem Dispersionsmittel kolloid oder molekulardispers gelöst wird. Vielmehr bewirken in dem angeführten Beispiele die verschiedenen physikalischen Beziehungen, nämlich die verschiedenen Werte der freien Oberflächenenergien, speziell der Oberflächenenergie zweiter Art, die Variationen des Dispersionsgrades. Natürlich sind auch diese physikalischen Eigenschaften wie viele andere von der chemischen Zusammensetzung der Phasen abhängig und variieren bei chemischen Änderungen derselben. Ebensowenig aber wie z. B. die stets auftretenden Wärmetönungen bei chemischen Vorgängen die letzteren nicht vollkommen charakterisieren, obwohl die Temperatur bekanntlich einen großen Einfluß auf chemische Vorgänge besitzt, spielen die chemischen Beziehungen zwischen disperser Phase und



Dispersionsmittel zwar eine unter Umständen wichtige, nicht aber eine den dispersoiden Zustand charakterisierende Rolle. Vielmehr ist der dispersoide Zustand wie jede physikalische Eigenschaft unter anderem auch von der chemischen Natur der dabei beteiligten Phasen abhängig.

Geht man umgekehrt von der ganz zu Anfang gegebenen Definition kolloider Systeme aus, nach der dieselben besondere Fälle von Dispersoiden sind, so erscheint die weitgehende Unabhängigkeit des kolloiden Zustandes von der chemischen Beschaffenheit speziell der dispersen Phase einigermaßen selbstverständlich. Denn eine dispersoide Verteilung einer Phase in einer anderen ist immer denkbar, vorausgesetzt, daß etwa vorhandene chemische Wechselwirkungen zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel nicht die Entstehung oder Existenz einer dispersoiden Struktur verhindern. Allerdings ist zu bemerken, daß umgekehrt gerade die induktive Erkenntnis der weitgehenden Unabhängigkeit des kolloiden Zustandes von der chemischen Zusammensetzung der Phasen einer der wesentlichsten Schritte war, der zu der Auffassung der Kolloide als disperse heterogene Systeme geführt hat.

## § 29. Begriff der Kolloidchemie.

Als wichtigste Folgerung der Erörterungen des vorigen Paragraphen ergibt sich, daß es nicht mehr angemessen erscheint, von kolloiden Stoffen im Gegensatz zu kristalloiden Stoffen zu sprechen, wenn man mit dieser Ausdrucksweise die Annahme einer spezifischen Abhängigkeit des kolloiden Zustandes von den individuellen chemischen Eigenschaften der Stoffe verknüpft. Die Kolloidchemie ist dementsprechend auch nicht die Lehre von den kolloiden Stoffen, sondern vielmehr die Lehre von dem kolloiden Zustande der Stoffe. In gleicher Weise sind die „Kolloiderscheinungen“ streng genommen nicht die Eigenschaften kolloider Stoffe, sondern vielmehr die Eigentümlichkeiten, welche in erster Annäherung beliebige Stoffe aufweisen, wenn sie im kolloiden Zustande beobachtet werden. Der Unterschied zwischen beiderlei Definitionen wird vielleicht klarer beim Vergleich der Kol-

loidchemie etwa mit der Thermochemie. Ebenso wenig wie die letztere die Lehre von „warmen“ und „kalten“ Stoffen, sondern vielmehr die Lehre von dem Wärmezustand der letzteren und seinen Veränderungen ist, befaßt sich die Kolloidchemie nicht mit einer Beschreibung der einzelnen kolloiden Stoffe, sondern mit einer Untersuchung der Eigentümlichkeiten, für welche die einzelnen kolloiden Systeme nur Beispiele sind. Mit der eingangs gegebenen Definition der Kolloide ist eine allgemeine Umgrenzung dieser Eigentümlichkeiten erfolgt: es sind die Beziehungen der Oberflächenenergien zu anderen Energiearten, wie sie in besonders charakteristischer Weise in dispersen heterogenen Systemen zutage treten. Durch diese zentrale Stellung der Oberflächenenergien erscheint die Kolloidchemie als ein Zweig der physikalischen Chemie, der einer Elektrochemie, Thermochemie, Photochemie, Radiochemie usw. koordiniert ist, Wissenschaften, die ebenfalls die Beziehungen einer, nämlich der im Namen hervorgehobenen Energieart zu anderen Energiearten zum Gegenstand haben. Man hat dieser Sachlage dadurch Rechnung zu tragen versucht, daß man die Lehre von den Eigenschaften disperser Systeme als Kapillarchemie (Freundlich), Stratochemie (Drucker), Mikrochemie (Wilh. Ostwald) usw. bezeichnet hat. Da sich gegen die meisten dieser Bezeichnungen Einwände sprachlicher und sachlicher Natur erheben lassen, so soll in vorliegendem Buch der historisch wie sachlich weitgehend zu rechtfertigende Name „Kolloidchemie“ beibehalten werden.

---

### III. Teil.

## Spezielle Kolloidchemie.

### A. Die allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide.

---





# Einleitung.

## Achtes Kapitel:

### Die experimentellen Methoden der Kolloidchemie.

#### § 30. Allgemeines.

Die Eigenschaften kolloider Systeme können natürlich mit allen Methoden der allgemeinen Physik, Chemie und physikalischen Chemie untersucht werden. Denn wie alle physischen Systeme sind auch kolloide Lösungen den allgemeineren Gesetzen der genannten Wissenschaften unterworfen, ein Umstand, der auch die Anwendbarkeit der Methoden zur Bestimmung z. B. der inneren Reibung, der Oberflächenspannung, der allgemeinen optischen Eigenschaften usw. auf kolloide Systeme in sich einschließt. Diesen allgemeinen Untersuchungsmethoden, deren Besprechung hier natürlich unterlassen werden muß, stehen nun andere speziellere gegenüber, die als die eigentlichen kolloidchemischen Untersuchungsmethoden bezeichnet werden müssen, und die nur für dieses speziellere Wissenschaftsgebiet Geltung haben. Auf die wissenschaftlichen Grundlagen dieser Methoden soll im folgenden kurz eingegangen werden; eine ausführliche praktische Unterweisung im Gebrauche dieser Methoden kann hier nicht gegeben werden, sondern muß aus den weiter unten zitierten Werken, Gebrauchsanweisungen von Firmen usw. entnommen werden.

Von den verschiedenen Einteilungsprinzipien, die man für die kolloidchemischen Untersuchungsmethoden aufstellen kann, erscheint vielleicht die Klassifikation derselben nach ihrem Objekte am zweckmäßigsten. Von diesem Gesichtspunkte aus und auf Grund der im II. Teil dieses Buches angegebenen all-

gemeinen Eigentümlichkeiten kolloider Systeme ergeben sich unmittelbar zwei besonders wichtige Gruppen von Methoden. Es sind dies einerseits die Methoden zur Bestimmung des Dispersitätsgrades oder der Teilchengröße in kolloiden Lösungen, andererseits die Methoden zur Untersuchung der „Zustandsänderungen“ kolloider Systeme, d. h. 1. der Änderungen in der räumlichen Verteilung der dispersen Phase und 2. der Änderungen des Dispersitätsgrades. Die besondere Wichtigkeit der Methoden zur Feststellung und Untersuchung gerade dieser Eigentümlichkeiten kolloider Systeme geht hervor sowohl aus der Tatsache, daß der Dispersitätsgrad neben der Formart der dispersen Phase zweifellos das charakteristischste Merkmal einer kolloiden Lösung ist, als auch aus der anderen Erkenntnis, nach welcher die „Zustandsänderungen“ der Kolloide stets mit Änderungen dieser Grundeigenschaften (Dispersitätsgrad und räumliche Verteilung der Phasen) verknüpft sind, und somit ebenfalls zu den fundamentalen Kolloiderscheinungen gehören. Neben diesen wichtigsten Methoden der Kolloidchemie existiert noch eine Anzahl andere, die sich auf die Untersuchung speziellerer Kolloidphänomene beziehen. Es sei erinnert z. B. an die Versuchsanordnungen zur Bestimmung des Verhaltens der Kolloide im elektrischen Feld (siehe § 50), an die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Quellbarkeit der Emulsoide (siehe § 75) usw. Da sich über diese spezielleren Methoden zurzeit nichts Allgemeineres sagen läßt, wird auf sie erst bei der Besprechung der betreffenden Erscheinungen kurz hingewiesen werden.

Endlich existiert noch eine dritte wichtige Gruppe von Versuchsanordnungen, die sich auf die Darstellungsmethoden kolloider Systeme bezieht. Da auch für diese Methoden eine ganz außerordentlich große Mannigfaltigkeit der experimentellen Mittel charakteristisch ist, erscheint auch ihre Besprechung im Rahmen dieses die allgemeinen Methoden behandelnden Paragraphen nicht als zweckmäßig (siehe Kap. 16).



### § 31. Die Methoden zur Bestimmung des Dispersitätsgrades kolloider Lösungen.

*a) Mechanische Methoden.* Auf mechanischem Wege läßt sich die Teilchengröße eines Kolloids (und allgemein eines Dispersoids) auf zweierlei Weise bestimmen, indem man

1. den Dichteunterschied zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, sowie

2. den Grad der Filtrierbarkeit durch Filter mit variierender Porengröße als experimentelle Grundlage für die Berechnung benutzt.

1. Die erstere Methode verwandten bereits die ersten überzeugten Vertreter der „Suspensionstheorie“ der Kolloide, C. Barus und E. A. Schneider<sup>1)</sup>. Auf Grund einer Formel über die Sedimentationsgeschwindigkeit von Teilchen, die schwerer als das Dispersionsmittel sind, versuchten sie den Radius der in kolloiden Systemen enthaltenen Teilchen zu bestimmen. Nun zeigen bekanntlich typische kolloide Lösungen keine oder nur sehr langsame Sedimentationserscheinungen. C. Barus und E. A. Schneider suchten sich deshalb dadurch zu helfen, daß sie die Teilchengröße von Kolloiden, denen geringe Mengen eines koagulierenden Elektrolyten zugesetzt waren, bestimmten. Natürlich erhält man, wie auch die Autoren hervorheben, auf diese Weise zu große Werte, da bei der Koagulation zweifellos ein Zusammenballen der Teilchen zu größeren Aggregaten stattfindet. Indessen wiesen die genannten Forscher auch darauf hin, daß man durch Variation der Menge des koagulierenden Zusatzes alle Werte von Sedimentationsgeschwindigkeiten und dementsprechend Teilchengrößen in stetiger Reihe erhalten kann, so daß sich aus Berechnungen der Teilchengröße aus den minimalen Sedimentationsgeschwindigkeiten gewisse Schlüsse auf eine Maximalgröße der Teilchen rechtfertigen lassen. Sie berechneten auf diese Weise den Radius der Teilchen einer kolloiden Silberlösung zu  $1,4 \mu$ . Er-

---

<sup>1)</sup> C. Barus u. E. A. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 278 (1891).

innert man sich, daß z. B. die von R. Zsigmondy angegebene obere Grenzgröße der kolloiden Teilchen  $0,1 \mu$  beträgt (siehe § 18), so sieht man, daß man in der Tat auf diesem Wege den kolloiden Dimensionen nahekommen kann.

Eine Erweiterung dieser ältesten Methode zur Bestimmung des Dispersitätsgrades würde offenbar darin bestehen, daß man die Sedimentationserscheinungen nicht unter dem Einfluß der Schwerkraft vor sich gehen läßt, sondern dieselben durch die willkürlich zu variierende und besonders stärkere Zentrifugalkraft veranlaßt. Wenn schon diese Methode anscheinend noch nicht zur quantitativen Bestimmung der Teilchengröße angewendet worden ist, so hat sie doch bereits zur Feststellung der Zusammensetzung von Kolloiden und Kolloidgemischen aus Teilchen verschiedener Größe geführt. So zentrifugierte H. Bechhold<sup>1)</sup> eine Kollargollösung (kolloides Silber) eine Stunde lang bei 600 Umdrehungen in der Minute und erhielt auf diese Weise 2—3 Fraktionen. Der in „Lösung“ gebliebene Teil war nur noch schwach opaleszierend, zeigte aber auf optischem (ultramikroskopischem) Wege das Vorhandensein einer dispersen Phase. Die am Boden abgesetzte Fraktion bestand aus 2 Teilen, von denen der eine mit Wasser wieder ein räumlich homogenes stabiles Dispersoid ergab, während der andere eine sog. Zustandsänderung erlitten hatte, d. h. „unlöslich“ geworden war. — Es ist von außerordentlichem Interesse, daß man auf diesem Wege anscheinend auch zu einer experimentellen Bestimmung der Teilchengröße molekulardisperser Systeme gelangen kann, da H. Lobry de Bruyn und von Calcar<sup>2)</sup> zeigten, daß sich z. B. Lösungen von Glaubersalz durch intensives Zentrifugieren nicht nur am peripheren Ende konzentrieren, sondern sogar zur teilweisen kristallinen Abscheidung bringen lassen.

## 2. Die zweite mechanische Methode zur Bestimmung der Teil-

---

<sup>1)</sup> H. Bechhold, Koll.-Zeitschr. 2, 3 (1907).

<sup>2)</sup> H. Lobry de Bruyn und von Calcar, Rec. Trav. chim. Pays.-Bas. 23, 218 (1904).

chengröße, die Filtration resp. Ultrafiltration (H. Bechhold) ist zweifellos komplizierter und in manchen Fällen weniger eindeutig als die vorige Methode. Die Möglichkeit, allgemein ein Dispersoid zu filtrieren, hängt ab von der Größe, Gestalt und Starrheit der Teilchen, ferner vom Filtrationsdruck und von der Beschaffenheit des Filtrationskörpers, speziell natürlich von seiner Porenweite.<sup>1)</sup> Hinzu kommen indessen noch Wirkungen des Filtrationskörpers auf die disperse Phase, die man als „Adsorptionserscheinungen“ zu bezeichnen pflegt (siehe § 81 ff.). Das wesentliche Resultat dieser Adsorptionswirkungen besteht in einem Festhalten der dispersen Phase und einer Konzentrationserhöhung derselben an den betreffenden Oberflächen. Durch diese Vorgänge findet also eine Verstopfung der Poren des Filterkörpers statt. Sodann aber sind in vielen Fällen als Folgewirkungen dieser Adsorptionserscheinungen Koagulationsvorgänge nachgewiesen worden, d. h. Oberflächenverkleinerungen der dispersen Phase. Spielen derartige Vorgänge bei Filtrationsprozessen eine Rolle, so liefert dies Verfahren offenbar keine eindeutigen Resultate mehr.

Als wesentliches Moment für die Benutzung der Filtrationen zur Bestimmung der Teilchengröße tritt offenbar das Auffinden oder die Herstellung von Filterkörpern mit stetig veränderlicher Porenweite hinzu. Wir verdanken H. Bechhold (1907)<sup>2)</sup> die Herstellung derartiger Filterserien. Dieser Autor fand nämlich, daß Papierfilter, die mit Gelatinelösungen usw. verschiedener Konzentration imprägniert worden waren, auch eine verschiedene Durchlässigkeit resp. Porenweite zeigten. Die Beziehungen zwischen der Gelatinekonzentration im Filtrierkörper und der Teilchengröße zeigt folgende Tabelle nach Bechhold:

---

<sup>1)</sup> Näheres über die sehr interessanten Einzelheiten der Wirkung der genannten Faktoren auf den Filtrationsprozeß findet man in der Arbeit von E. Hatschek, Mechanism of Filtration. J. Soc. Chem. Industry 27, 538 (1908).

<sup>2)</sup> H. Bechhold, Koll.-Zeitschr. 2, 3 (1907); daselbst auch weitere Literatur.



Tabelle 3.

Dispersoid	Die disperse Phase wird zurückgehalten durch eine Gelatinegallerte von nachstehender Konzentration	Bemerkungen
Platinsol (nach Bredig)	2 Proz.	Mittlere Teilchengröße ca. 44 $\mu\mu$ (Zsigmondy)
Koll. Eisenhydroxyd	2 „	
Kasein (in Milch)	2,5 „	
Koll. Gold mit lysalbinsaur.Na (Zsigmondy)	3 „	Teilchengröße ca. 40 $\mu\mu$
Kollargol (v. Heiden)	3,5 „	Teilchengröße ca. 20 $\mu\mu$
1 Proz. Hämoglobinlösung	4 „	
1 Proz. Gelatinelösung	4 „	
Serumalbumin	4—4,5 „	Molekulargewicht 15000 bis 3000
Protalbumosen }		
Kieselsäure }	4,5 „	
Deuteroalbumosen A	8 „	Molekulargewicht ca. 2400
Deuteroalbumosen B u. C	10 „	Es passieren Spuren
Dextrin	10 „	Es passieren kleine Mengen; Molekulargewicht ca. 965
Alle Kristalloide	—	passieren

Ist der Druck, unter dem man filtriert, sehr klein, so geht der Filtrationsprozeß, wie J. Duclaux<sup>1)</sup> gezeigt hat, in einen Vorgang über, den man nach Graham als Dialyse bezeichnet, und welcher auf der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit disperser Phasen beruht. Man vermag auf diese letztere Weise insbesondere Kolloide von Molekulardispersoiden zu trennen, resp. die ersteren von den letzteren zu reinigen. Hierzu geeignete Filtrierkörper sind besonders tierische und pflanzliche Häute (Pergament, Schweins- und Fischblase, Amnionhaut, Schilfschläuche usw.), aber auch künstliche Membranen aus emulsoiden Stoffen wie z. B. aus Kollodium (G. Malfitano<sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> J. Duclaux, Koll.-Zeitschr. 3, 134 (1908).

<sup>2)</sup> Siehe die ausführliche Behandlung der Dialysationsvorgänge in R. P. van Calcar, Dialyse, Eiweißchemie und Immunität, Leiden-Leipzig 1908.

Daß die Methoden der Filtration und Dialyse nicht nur zur Bestimmung der Teilchengröße sondern auch zur Untersuchung vieler anderer Eigenschaften kolloider Lösungen verwendet werden können, wie z. B. zur Feststellung der „Eigenleitfähigkeit“ und des „osmotischen Eigendruckes“ kolloider Lösungen, sei hier nur angedeutet. Man findet Näheres über diese verschiedenen Anwendungen in der zitierten Arbeit von J. Duclaux, in welcher auch auf die Geschichte der Verwendung von künstlichen kolloiden Membranen eingegangen wird.

*b) Optische Methoden.* Als die einfachste und direkteste Methode zur Erkennung der Heterogenität eines Gebildes und zur Bestimmung seines Dispersitätsgrades erscheint die optische Untersuchung. Denn im allgemeinen werden zwei verschiedene Phasen auch verschiedene optische Eigenschaften besitzen, so daß z. B. bei groben heterogenen Systemen ohne weiteres eine Unterscheidung der Phasen nach ihrer Farbe, ihrem Brechungskoeffizienten usw. und damit in der Regel auch eine Bestimmung ihres Dispersitätsgrades möglich ist. Die Schwierigkeit der Feststellung allgemein der optischen Heterogenität, speziell aber des Dispersitätsgrades auf optischem Wege nimmt zu mit steigendem Werte des letzteren, da die physiologischen Kontraste mit zunehmender Dispersität immer geringfügiger werden. Nach der von Helmholtz und Abbe berechneten Leistungsfähigkeit des Mikroskops beträgt der Minimaldurchmesser von Teilchen, die wir bei den günstigsten optischen Bedingungen auf mikroskopischem Wege abbilden können, ca. eine halbe Wellenlänge des violetten Lichts; kleinere Objekte können wegen der Beugungs- und Polarisationserscheinungen des Lichtes keine scharfen Bilder mehr ergeben.

Indessen existieren außer der mikroskopischen Abbildung noch andere Möglichkeiten, die optischen Verschiedenheiten hochdisperser Systeme dem Auge sichtbar zu machen. Schon Fizeau<sup>1)</sup> und H. Ambronn<sup>2)</sup> wiesen darauf hin, daß z. B. sehr helle Lichtspalten optisch wahrnehmbar gemacht werden

---

<sup>1)</sup> Fizeau, Pogg. Ann. 116, 478 (1862).

<sup>2)</sup> H. Ambronn, Wiedem. Ann. 48, 217 (1893).

können, selbst wenn ihre Breite weniger als eine halbe Lichtwellenlänge beträgt. Die optischen Bedingungen für das Entstehen von Bildern derartig kleiner Objekte beruhen auf den Beugungs- und entsprechend Polarisationserscheinungen des Lichtes an körperlichen Teilchen von diesen geringen Dimensionen (bezüglich der näheren physikalischen Einzelheiten dieser letzteren Vorgänge muß auf die Lehrbücher der Physik verwiesen werden). Die Helligkeit und Deutlichkeit dieser Beugungsbilder ist, abgesehen vom Unterschied der Brechungskoeffizienten, in erster Linie abhängig von der Intensität des die Teilchen treffenden Lichtes und nimmt stark mit der letzteren zu. Schickt man nun einen sehr intensiven Lichtstrahl (Sonnenlicht, Bogenlicht) durch ein Dispersoid höheren Dispersitätsgrades, so beugen die einzelnen Teilchen der dispersen Phase die sie treffenden Strahlen ab und polarisieren dieselben, je nach der Wellenlänge des Lichts und dem Unterschiede der Brechungskoeffizienten in verschieden starkem Maße. Makroskopisch gesehen, zeigt sich dies in einem diffusen Aufleuchten des von dem Lichtstrahl getroffenen Dispersoids. Diese Erscheinung heißt nach ihrem Entdecker das Tyndallphänomen. Es liegt nun nahe, diese Methode, die zunächst nur den Nachweis der Existenz kleinster Teilchen führt, mit der Mikroskopie zu verknüpfen und zu versuchen, ob sich durch mikroskopische Betrachtung des Tyndallphänomens nicht auch die individuellen Teilchen selbst sichtbar machen lassen. Dieser Gedanke wurde von R. Zsigmondy (1903) zum ersten Male verfolgt, und H. Siedentopf und ihm verdankt die Kolloidchemie die Erfindung der sog. Ultramikroskopie.

Neben den erwähnten optischen Bedingungen für das Zustandekommen der Beugungs- und Polarisationserscheinungen ist es zur ultramikroskopischen Sichtbarmachung der individuellen Teilchen oder m. a. W. zur mikroskopischen Auflösung des Tyndallphänomens notwendig, daß sich in dem Gesichtsfelde nur eine beschränkte Zahl von Teilchen befindet. Im entgegengesetzten Falle, bei dichtgedrängter Anordnung der Teilchen überschneiden und verwischen sich offenbar die „Beugungsscheibchen“ der einzelnen Teilchen. Die



Bestimmung der Größe der Teilchen oder des Dispersitätsgrades kann auf zweierlei Weise vor sich gehen, wobei allerdings zu beachten ist, daß diese Methoden nur zur Ermittlung der durchschnittlichen Maße der einzelnen Teilchen führen. Man bestimmt entweder die Zahl oder den Abstand der Einzelteilchen in einem bekannten abgegrenzten Volumen z. B. innerhalb einiger Teilstriche einer kalibrierten Glaskapillare. Falls man die Konzentration des Dispersoids an einem großen Volum desselben auf analytischem Wege nachweisen kann, ergibt eine einfache rechnerische Beziehung die Lineardimension eines einzelnen Teilchens, wobei allerdings bezüglich der Gestalt der Teilchen (Würfel, Kugel usw.) eine willkürliche Annahme gemacht werden muß (bez. Einzelheiten siehe die am Schlusse dieses Abschnittes zit. Literatur).

Es gelingt auf diese Weise, Teilchengrößen von weniger als  $0,1 \mu\mu$ , d. h. spezifische Oberflächen von mehr als  $6 \cdot 10^7$  zu bestimmen. Sodann muß aber hervorgehoben werden, daß die Leistungsfähigkeit der Ultramikroskopie hiermit noch keineswegs erschöpft zu sein scheint. Vielmehr hat P. P. von Weimarn<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß z. B. bei Auffindung noch intensiverer Lichtquellen von möglichst kurzer Wellenlänge (z. B. ultraviolette Licht) sowie durch geeignetere Kondensationsvorrichtungen unter Verwendung von Quarz- oder Flußspatlinsen und -gefäßen eine Erweiterung der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze zu erwarten ist. — Schließlich sei darauf hingewiesen, daß etwas größere Teilchen, wie Pflanzenmilchtröpfchen, Rauchpartikel usw., auf Grund derselben Prinzipien bei seitlicher intensiver Beleuchtung schon dem bloßen Auge sichtbar gemacht werden können (H. Molisch)<sup>2)</sup>.

Auf die Einzelheiten der Theorie und der praktischen Methodik der ultramikroskopischen Sichtbarmachung und Größenbestimmung kleiner Teilchen kann hier nicht eingegangen werden. Es sei verwiesen auf die grundlegende Abhandlung

---

<sup>1)</sup> P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2, 175 (1907).

<sup>2)</sup> H. Molisch, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. 1, IX (1907) sowie Zeitschrift f. wissenschaftl. Mikroskopie, 23, 97 (1907).

von H. Siedentopf und R. Zsigmondy (Drudes Ann. 10, 1, 1903), ferner auf die Werke von R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena, 1905, und A. Cotton und H. Mouton, Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques, Paris, 1906, sowie auf die Gebrauchsanweisungen und Druckschriften der Firmen Carl Zeiß-Jena, Carl Reichardt-Wien und E. Leitz-Wetzlar. Siehe auch Koll.-Zeitschr. 1, 173, 246, 274 (1906/7).

*c) Chemische und elektrochemische Methoden.* Von G. Bredig<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß man durch Vergleich der katalytischen Wirkungen einer bekannten Quecksilberoberfläche mit den entsprechenden Wirkungen des Quecksilbers in kolloider Verteilung Schlüsse auf die Dimensionen und speziell auf die Oberflächengröße der Teilchen ziehen kann. Ganz allgemein wird man aus den Geschwindigkeiten solcher Reaktionen Schlüsse auf die Teilchengröße ziehen können, bei denen die Geschwindigkeit proportional der Oberfläche einer der beteiligten Phasen verläuft. Dies sind die sog. Reaktionen „in heterogenen Systemen“ der klassischen physikalischen Chemie, zu denen viele katalytische Vorgänge, aber auch chemische Reaktionen, die mit der Auflösung fester Stoffe verknüpft sind usw., gehören. Allerdings darf bei derartigen Berechnungen nicht vergessen werden, daß sich mit zunehmender Verteilung nicht nur die absolute, sondern auch die spezifische Oberfläche ändert. Durch das Wachstum der letzteren wird aber dem Krümmungsdruck und seinen Folgeerscheinungen (siehe § 26 und 27) eine steigende Rolle zukommen müssen, so daß die einfache Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Oberflächengröße einer komplizierteren Funktion Platz machen muß.

### § 32. Die Methoden zur Untersuchung der Zustandsänderungen der Kolloide.

*a) Allgemeines.* Wie bereits an mehreren Stellen des vorliegenden Buches erörtert wurde, müssen wir als die wichtig-

---

<sup>1)</sup> G. Bredig und Weinmayr, Drudes Ann. d. Physik, Boltzmann-Festschrift, 839 (1904).

sten und charakteristischsten Vorgänge in kolloiden Systemen diejenigen ansehen, bei welchen die Hauptmerkmale dieser wie aller disperser Gebilde: der Dispersitätsgrad und die räumlich homogene Verteilung der Phasen geändert werden. Man bezeichnet derartige spezifische Kolloiderscheinungen mit einem von Wo. Pauli eingeführten, überaus treffenden Namen als Zustandsänderungen. Die zentrale Stellung dieser Zustandsänderungen geht klar hervor bei dem Vergleich derselben z. B. mit den Vorgängen der Erwärmung oder Abkühlung derselben Systeme, mit der Aufnahme von elektrischen Ladungen usw. Diese letzteren Vorgänge sind offenbar nicht nur kolloiden Systemen eigentümlich, sondern können vielmehr auch an homogenen, molekulardispersen Gebilden usw. wahrgenommen werden. Im einzelnen werden nun die verschiedenen Arten dieser Zustandsänderungen später erörtert werden (siehe Teil IV); die Hervorhebung ihrer allgemeinsten Züge an dieser Stelle ist indessen darum notwendig, da offenbar auch der allgemeine Charakter der experimentellen Untersuchungsmethoden der Zustandsänderungen durch die prinzipiellen Eigenschaften der letzteren bestimmt wird.

Was zunächst die Zustandsänderungen in Kolloiden anbetrifft, die wesentlich nur in Änderungen der normalen homogenen Verteilung der dispersen Phase bestehen, so genügen offenbar die gewöhnlichen analytischen Methoden zur Feststellung allgemein von Konzentrationsdifferenzen zur qualitativen wie quantitativen Charakterisierung dieser Vorgänge. So müssen z. B. die Adsorptionserscheinungen in molekulardispersen Lösungen als derartige lokalisierte Konzentrationsverschiebungen angesehen werden (siehe § 81). Die Methoden zu ihrer quantitativen experimentellen Untersuchung sind die gewöhnlichen volum- und gewichtsanalytischen Verfahren.

Auf der anderen Seite können die Methoden zur Bestimmung von Änderungen des Dispersitätsgrades als spezifisch kolloidchemische bezeichnet werden. Man kann dabei direkte und indirekte Verfahren unterscheiden. Die ersteren beruhen unmittelbar auf der Bestimmung der Dimensionsände-



rungen der individuellen Teilchen der dispersen Phase. Die indirekten Methoden suchen aus der Messung von Eigenschaften des ganzen Systems, die mit der Teilchengröße in einem möglichst engen und eindeutigen Zusammenhang stehen, Rückschlüsse auf etwaige Änderungen des Dispersitätsgrades zu ziehen.

*b) Direkte Methoden.* Offenbar müssen alle im vorigen Paragraphen geschilderten Methoden zur Bestimmung des Dispersitätsgrades kolloider Systeme auch dazu geeignet sein, Zustandsänderungen, die mit Variation der Teilchengröße verlaufen, qualitativ wie quantitativ zu charakterisieren. Dies gilt ganz besonders für die optischen Methoden, und wirklich sind auch außerordentlich wichtige Zustandsänderungen, wie z. B. die Gelatinierung, verschiedene Koagulationsvorgänge usw., mikroskopisch oder ultramikroskopisch untersucht worden. Allerdings muß hervorgehoben werden, daß namentlich die ultramikroskopischen Methoden bei weitem noch nicht in ihrer Anwendung auf das Studium der Änderungen in kolloiden Systemen erschöpft worden sind. Im Gegenteil muß man sagen, daß die Mehrzahl der bisherigen Forscher, die mit dem Ultramikroskop arbeiteten, das letztere mehr als Mittel zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung bestimmter kolloider Systeme in möglichst stabilem Zustande benutzten. Die außerordentlich interessanten Resultate der Versuche z. B. von W. Biltz und Gahl<sup>1)</sup> über die allmähliche Abscheidung des Schwefels in angesäuerten Thiosulfatlösungen (ein Vorgang, bei welchem die Entstehung von Dispersoiden mit kontinuierlich abnehmendem Dispersitätsgrad beobachtet werden kann) zeigen indessen, wie lohnend eine ausgiebigere Verwendung der ultramikroskopischen Methoden für das Studium der Zustandsänderungen in Kolloiden werden könnte.

Aber auch auf anderem z. B. mechanischem Wege lassen sich quantitative Schlüsse auf die Änderungen der Teilchengröße z. B. bei der Koagulation ziehen. Es wurde schon im

---

<sup>1)</sup> W. Biltz und Gahl, Nachr. d. Akad. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl. Heft 4 (1904).

vorigen Paragraphen erörtert, daß C. Barus und E. A. Schneider (l. c.) die Sedimentationsgeschwindigkeit zur Bestimmung der Teilchengröße wählten und auch bereits feststellten, daß diese Geschwindigkeit je nach der Menge des koagulierenden Zusatzes innerhalb weiter Grenzen variierte. In analoger Weise wie diese Forscher aus einem möglichst kleinen, aber noch experimentell bestimmbaren Geschwindigkeitswerte die Teilchengröße des stabilen Kolloids zu berechnen resp. zu extrapolieren suchten, kann man jedenfalls mit größerer Berechtigung aus den verschiedenen Sedimentationsgeschwindigkeiten eine Verschiedenheit der Dimensionen der absetzenden Teilchen bei verschiedenen Koagulationsbedingungen herausrechnen. Ja durch fraktionierte Bestimmung der Mengen etwa in gleichen Zeiträumen absetzenden Teilchen würde auch über die einen Koagulationsvorgang begleitenden Dispersitätsänderungen Aufschluß zu erlangen sein usw.

*c) Indirekte Methoden.* Vielleicht von noch größerem Interesse sind die Methoden, welche durch Bestimmung allgemeinerer physikalisch-chemischer Eigenschaften des ganzen Kolloids die mit Dispersitätsänderungen verknüpften Zustandsänderungen quantitativ zu bestimmen versuchen. Aus den Erörterungen des allgemeinen Teils (Teil II) geht zur Genüge hervor, daß sich der verschiedene Dispersitätsgrad verschiedener Dispersoide auch in den Eigenschaften des ganzen Systems z. B. in seiner Farbe, seiner inneren Reibung usw. äußert. Gelingt es nun, Änderungen einer derartigen allgemeineren Eigenschaft eindeutig mit entsprechenden Änderungen des Dispersitätsgrades der dispersen Phase zu verknüpfen, so wäre damit eine große Zahl z. T. schon außerordentlich gut ausgearbeiteter Methoden zur Bestimmung von Zustandsänderungen gegeben. Es wäre außerdem die Möglichkeit vorhanden, durch diese indirekten Methoden Aufschluß zu erhalten über Zustandsänderungen von Systemen, welche nicht die optischen Voraussetzungen für eine ultramikroskopische Untersuchung besitzen, wie dies z. B. sehr häufig bei Emulsoiden der Fall ist. Weiterhin könnte es möglich sein, daß diese indirekten Methoden viel empfindlicher sind als die direkten und z. B.

Änderungen des Dispersitätsgrades erkennen lassen, die jenseits der ultramikroskopischen Untersuchungsmöglichkeiten liegen.

Es muß nun hervorgehoben werden, daß in der Tat sowohl die Möglichkeiten sehr verschiedenartiger indirekter Bestimmungen von Zustandsänderungen vorliegen sowie andererseits, daß diese indirekten Methoden vielfach Zustandsänderungen angezeigt haben, die nicht auf direktem, z. B. ultramikroskopischem Wege charakterisiert werden konnten. So ist z. B. die Farbe mancher Suspensioide, besonders der Metallhydrosole, ein ganz außerordentlich feines Reagens auf Zustandsänderungen in derartigen Systemen. Auf ultramikroskopischem Wege läßt sich vielfach eine Änderung des Dispersitätsgrades<sup>1)</sup> etwa bei Erhöhung der Temperatur oder bei minimalen, nicht koagulierenden Elektrolytzusätzen nicht feststellen. Eine andere physikalisch-chemische Eigenschaft, die in außerordentlich empfindlicher Weise die Zustandsänderungen der Emulsoide zu charakterisieren scheint, ist die innere Reibung. So zeigten z. B. Wo. Pauli und H. Handowsky<sup>2)</sup>, daß Elektrolyte in 0,01—0,05 normaler Konzentration noch deutliche Änderungen in der Viskosität von Eiweißlösungen hervorriefen. Schon Th. Graham hatte den ungemein engen Zusammenhang zwischen innerer Reibung und kolloidem Zustand erkannt, wie aus dem interessanten Ausspruch: „— that a liquid-transpiration tube may be employed as a colloidoscope“<sup>3)</sup> hervorgeht. — Weitere derartige allgemeinere, aber mit den

---

<sup>1)</sup> Die näheren Untersuchungen über die optischen Bedingungen dieser Farbumschläge haben ergeben, daß weniger die Änderung der Teilchengröße als des Teilchenabstands für die Erscheinungen verantwortlich zu machen ist (siehe S. 225). Offenbar aber kann sich in einem gegebenen Dispersoid der Abstand der Teilchen z. B. durch Elektrolytzusatz nur auf die Weise ändern, daß die Zahl der Teilchen und damit ihre Größe sich verändert. Dies ist aber identisch mit einer Änderung des Dispersitätsgrades der ganzen dispersen Phase.

<sup>2)</sup> Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 3, 2 (1908).

<sup>3)</sup> Th. Grahams Collected Chemical and Physical Researches (Privatdruck) Edinburgh 1876, Seite 619. Auch abgedruckt in Journ. Chem. Soc. 1864.



Zustandsänderungen kolloider Systeme in engem Zusammenhang stehende Eigenschaften sind die elektrische Leitfähigkeit, die Intensität der „Trübung“, der Wert des osmotischen Druckes, die Quellbarkeit usw.

Allerdings ist einstweilen die Anwendung dieser indirekten Methoden besonders zur quantitativen Charakterisierung von Zustandsänderungen bestimmten Einschränkungen unterworfen. Es wird wohl allgemein angenommen, daß z. B. die innere Reibung „echter“ (molekulardisperser) Lösungen wächst mit steigendem Molekulargewicht und Molekulargröße der dispersen Phase. Trotzdem also der Sinn dieses Zusammenhanges ziemlich feststeht, ist es doch zurzeit nicht möglich, eine quantitative Beziehung zwischen Molekulargröße resp. allgemeiner Dispersitätsgrad und innerer Reibung aufzustellen. Ja, es ist sogar keineswegs sicher, daß Dispersitätsgrad und Viskosität stets „antibat“ gehen. So haben z. B. grobe Emulsionen kaum eine andere innere Reibung als das reine Dispersionsmittel, während außerordentlich feine Emulsionen aus denselben zwei Phasen beträchtlich visköser sein können als irgendeine der beiden Komponenten (siehe § 22, Abschn. 2). Eine quantitative, zum wenigsten eine graphische Beziehung zwischen Dispersitätsgrad und einer derartigen physikalisch-chemischen Eigenschaft des ganzen Systems wäre aber unbedingt nötig, bevor man die Resultate dieser indirekten Methoden eindeutig mit Änderungen des Dispersitätsgrades verknüpfen kann. Auf die augenscheinliche Wichtigkeit derartiger Serienversuche, welche die Abhängigkeit möglichst vieler und verschiedener allgemeiner physikalisch-chemischer Eigenschaften von dem Dispersitätsgrade zu bestimmen hätte, ist deshalb auch schon weiter oben nachdrücklich hingewiesen worden (siehe § 11). Derartige Untersuchungen würden also nicht nur das Tatsachenmaterial der allgemeinen Kolloidchemie bereichern, sondern die durch sie aufgefundenen Beziehungen würden auch außerordentlich wichtige Methoden zur näheren Bestimmung der Zustandsänderungen auch von Systemen bestimmten Dispersitätsgrades liefern.

## A. Die allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide.

---

### Neuntes Kapitel:

#### Mechanische Eigenschaften kolloider Systeme.

##### I. Volum- und Massenverhältnisse in Kolloiden.

###### § 33. Volum- und Dichteverhältnisse in Kolloiden.

*a) Volumverhältnisse.* In einem der vorhergehenden Paragraphen (§ 26, c) wurde auf die Tatsache hingewiesen, daß die Grenzfläche zweier Phasen (z. B. die Grenzfläche flüssig-gasförmig) der Sitz besonderer Eigenschaften ist, von denen man weiß, daß sie sich nur bis zu gewissen sehr kleinen Schichttiefen, den „molekularen Wirkungssphären“, erstrecken. Trotz der geringen Dicke dieser Schichten muß man annehmen, daß die Grenzfläche nicht etwa die Eigenschaften einer „Schale“, d. h. die Natur eines durch scharfe Sprünge von den übrigen Teilen der Phasen abgesetzten Gebildes besitzt, sondern es ergibt sich auf Grund besonders rechnerischer Erwägungen<sup>1)</sup>, daß innerhalb der Berührungsschicht eine stetige Veränderung der Eigenschaften stattfindet, die asymptotisch nach dem Inneren der Phasen zu verläuft. Abgesehen nun davon, daß diese Grenzflächen der Sitz der Oberflächenenergien sind, müssen wir annehmen, daß auch der hydrostatische Druck und mit

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. van der Waals und Kohnstamm, Lehrb. der Thermodynamik I, § 64ff. sowie besonders die hier zitierten Arbeiten von Hulshof.

ihm zusammenhängende Eigenschaften wie insbesondere das Volum und die Dichte verschieden sind von den entsprechenden Werten im Innern der Phasen. Ebenfalls wurde schon darauf hingewiesen, daß diese Unterschiede, die bei grob dispersen Systemen experimentell nur schwierig nachzuweisen sind, sich beträchtlich summieren müssen in Systemen, die verhältnismäßig viel „Berührungsschicht“ enthalten, d. h. also besonders in dispersen heterogenen Systemen, in welchen neben der absoluten Oberflächenentwicklung besonders die große spezifische Oberfläche eine so wichtige Rolle spielt. Der Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und den Volumverhältnissen in kolloiden Systemen wird hierbei durch das Auftreten des Kapillar- oder Krümmungsdruckes geschaffen.

Aus der Rolle der stetigen Variation der Eigenschaften der Berührungsschicht sowie aus der Wirkung des Krümmungsdruckes ergibt sich nun zunächst die Folgerung, daß das Volum eines Dispersoids nicht gleich dem arithmetischen Mittel der Volumina von disperser Phase und Dispersionsmittel sein wird. Im allgemeinen werden dabei die beobachteten Werte kleiner als das arithmetische Mittel sein, entsprechend der Annahme, daß in der Regel die Wirkungen des positiven Krümmungsdruckes die des negativen überwiegen (siehe S. 134; aus den hier angestellten Erörterungen ergibt sich, daß die Theorie auch Dilatationen voraussehen läßt). Der Grad dieser Kontraktion hängt, abgesehen von der Größe des positiven Krümmungsdruckes, offenbar besonders von der Kompressibilität resp. Dilatationsfähigkeit („Zugfestigkeit“) beider Phasen ab, insofern als ein großer Kompressibilitäts- oder Dilatationskoeffizient das Entstehen von Volumveränderungen begünstigt.

Diese Folgerung wird nun durchaus von den Tatsachen bestätigt, insofern als bei der Berührung fester flüssiger und gasförmiger Phasen namentlich solcher von großer Dispersität und besonders bei der Entstehung von Dispersoiden durch Oberflächenvergrößerung (kolloide und molekulardisperse Auflösung) fast stets Volumänderungen stattfinden. In der Regel treten dabei Kontraktionen ein, z. B. bei der Benetzung fester



Pulver und bei der Bildung von kolloiden und molekulardispersen Systemen auf dem Wege der „Dispersion“ (Näheres über die „Dispersionsmethoden“ siehe § 61 ff.). So berechnete Ch. Lüdeking<sup>1)</sup> folgende Werte für die Volumina eines Kubikzentimeters Wasser, das mit verschiedenen Mengen von trockener Gelatine zusammengebracht und dabei kontrahiert worden war:

bei 10% Gelatine	0,96069 ccm
„ 25% „	0,93748 „
„ 50% „	0,90201 „

Dabei ist allerdings angenommen worden, daß nur das Wasser, nicht die Gelatine komprimiert wird, ein Verfahren, das jedenfalls nur in erster Annäherung richtig ist. Besonders deutlich werden derartige Kontraktionen bei den Dichtebestimmungen disperser Stoffe wahrgenommen, wie in dem folgenden Abschnitte gezeigt werden wird. — Ob auch auf rein mechanischen Wirkungen beruhende Dilatationen vorkommen, kann zurzeit nicht mit Sicherheit entschieden werden, da bei Dispersionsvorgängen, die mit Volumvergrößerungen verbunden sind, z. B. bei der Auflösung von Ammoniumsalzen in Wasser, sehr wahrscheinlich auch chemische und elektrochemische Veränderungen der dispersen Phase stattfinden.

*b) Dichte kolloider Systeme.* Disperse Phase und Dispersionsmittel werden im allgemeinen nicht dieselbe Dichte besitzen, so daß der Wert dieser Eigenschaft eines gesamten Dispersoids zunächst dem arithmetischen Mittel der Dichten seiner Bestandteile nahekommen wird. Indessen tritt noch hinzu, daß bei vorhandener Kompressibilität entsprechend den Erwägungen des vorigen Abschnittes das Volum der dispersen Phase durch den in der Regel positiven Krümmungsdruck verringert und die Dichte desselben infolgedessen vermehrt werden kann, namentlich wenn es sich um Gebilde höheren Dispersitätsgrades handelt. Je nach dem Kompressi-

---

<sup>1)</sup> Ch. Lüdeking, Wiedemanns Annalen der Physik 35, 552 (1888).

bilitätsvermögen und dem Dispersitätsgrade wird also sowohl die Dichte disperser Phasen im allgemeinen größer sein als die an nicht dispersen Phasen gemessene, als auch die Dichte des ganzen Dispersoids geringer sein als das arithmetische Mittel der Dichten beider Phasen.

Für die Vermehrung der Dichte einer Phase durch feine Zerteilung sind in der Tat experimentelle Beispiele bekannt. So fand G. Rose<sup>1)</sup> für Gold von verschiedenem Dispersitätsgrade folgende Werte: geschmolzen und gepreßt 19,33; mit Oxalsäure gefällt 19,49; mit Eisenvitriol gefällt 19,55—20,71. Mit Eisenvitriol wurde das Gold als feinstes Pulver erhalten, mit Oxalsäure in Form von Blättchen. Ebenso gab reiner Schwerspat in Stücken 4,48, gefällter schwefelsaurer Baryt dagegen 4,521 und 4,535. Die von Cholodny<sup>2)</sup> bei kolloidem Selen und Silber angestellten Messungen ergaben ebenfalls entsprechende, wenn auch nur kleine Unterschiede. Wie erwähnt, kommt die Kompressibilität der betreffenden Stoffe bei der Untersuchung des Einflusses der Dispersität auf ihre Dichte wesentlich in Betracht, und wegen ihres normalerweise geringen Wertes werden im allgemeinen nur kleine Variationen bemerkbar sein. — Entsprechende Messungen an flüssigen dispersen Phasen sind bisher nicht bekannt. Über den Einfluß gröberer suspendierter Teilchen auf das Gewicht und den Auftrieb einer Flüssigkeit vergleiche die Arbeit von B. Löffler<sup>3)</sup>.

Die Abweichung der tatsächlichen Dichte eines gesamten Dispersoids von dem arithmetischen Mittel der Dichten seiner Teilphasen geht bereits aus den im vorigen Abschnitt angeführten Volumkontraktionen z. B. bei der Quellung von Gelatine hervor. Der Vollständigkeit halber seien aber auch die Dichten derselben Gelatinegallerten nach den experimentellen Bestimmungen und den entsprechenden Berechnungen von Ch. Lüdeking angeführt:

---

<sup>1)</sup> G. Rose, siehe Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch. 2. Aufl. 1, 1093 (1903).

<sup>2)</sup> Cholodny, Koll.-Zeitschr. 2, 19 Ref., und 340 (1907).

<sup>3)</sup> B. Löffler, Drudes Ann. d. Physik, 23, 3 (1907).

	gefunden	berechnet
10% Gelatine	1,069	1,041
25% „	1,135	1,103
50% „	1,242	1,206.

#### § 34. Adsorptionserscheinungen in zweiphasigen Systemen.

Die Gesamtheit dieser Volumverminderungen, Dichtevermehrungen und der Folgewirkungen dieser Erscheinungen an den Oberflächen disperser Systeme bezeichnet man als Ab- oder Adsorptionserscheinungen. Diese in zweiphasigen Systemen auftretenden Erscheinungen sind zunächst streng zu unterscheiden von den Adsorptionsvorgängen in dreiphasigen Systemen, also z. B. in kolloiden Systemen und einer dritten adsorbierenden Phase, deren Charakteristikum darin besteht, daß durch die hinzugefügte Phase das kolloide System eine „Zustandsänderung“ erleidet. Derartige „Zustandsänderungen“ bei Adsorptionen in dreiphasigen Systemen bestehen immer in einer Änderung der gleichmäßigen Verteilung der dispersen Phase, häufig indessen auch noch in Änderungen des Dispersitätsgrades derselben (siehe § 52). Diese letzteren Erscheinungen sind also bei weitem komplizierter als die hier zu behandelnden, in streng zweiphasigen Systemen stattfindenden Adsorptionen.

Besonders energische Adsorptionserscheinungen beobachtet man zwischen festen und flüssigen sowie zwischen festen und gasförmigen Phasen. Adsorptionserscheinungen zwischen festen und flüssigen Stoffen treten auf z. B. bei der Benetzung feiner Pulver (u. a. auch bei der Durchfeuchtung des Ackerbodens; siehe die zusammenfassende Darstellung in der Arbeit von P. Ehrenberg<sup>1)</sup>). Die bekanntesten und wichtigsten derartiger Adsorptionen von flüssigen Phasen finden sich bei vielen emulsoiden Systemen, z. B. bei den Hydrogelen vieler anorganischer Hydroxyde. Die Gesetzmäßigkeiten der „Wasserbindung“ in diesen Systemen sind von J. M. van Bemmelen<sup>2)</sup> ausführ-

<sup>1)</sup> P. Ehrenberg, Koll.-Zeitschr. 3, 193 (1908).

<sup>2)</sup> J. M. van Bemmelen, Landw. Versuchsstationen 21, 135, 161 (1875); Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 11, 2232 (1878); *ibid.* 13, 1466



lichst untersucht worden. Komplizierter als z. B. die Benetzungserscheinungen fester Pulver werden diese Phänomene dadurch, daß bei ihnen die anfänglich feste adsorbierende Phase während des Vorgangs durch Aufnahme von Flüssigkeit ebenfalls in eine flüssige Phase verwandelt wird. Man nennt derartige, mit stetigen Formartänderungen verknüpfte Prozesse Quellungsvorgänge. Da es sich hierbei offenbar um Zustandsänderungen handelt, wird die ausführliche Besprechung dieser Erscheinungen erst an späterer Stelle erfolgen (siehe Kap. 19).

Ebenfalls sehr verbreitet sind die Adsorptionerscheinungen von Gasen an der Oberfläche fester Körper<sup>1)</sup>, besonders natürlich an Gebilden von großer spezifischer Oberfläche. Beispiele sind die bekannten Gasverdichtungen an Glasoberflächen, an Kohle, Platinschwamm usw. Ferner gehört hierher ein Fall von Gasadsorption, der sich zwar streng genommen in einem dreiphasigen System abspielt, bei dem aber die dritte Phase, das Dispersionsmittel, nur dazu dient, der adsorbierenden Phase den für die Erscheinungen notwendigen Dispersitätsgrad zu erteilen resp. denselben aufrecht zu erhalten. Es handelt sich um die Adsorption von Gasen durch kolloide, und zwar vorwiegend (wenn nicht ausschließlich) emulsoide Lösungen, wie sie z. B. in ausgesprochenem Maße bei der Bindung der Luftgase, speziell des Sauerstoffs und der Kohlensäure, im Blute und in seinen Bestandteilen (Wo. Ostwald)<sup>2)</sup>, aber auch bei einigen anderen Kolloiden wie beim Eisenhydroxyd (G. Geffcken)<sup>3)</sup>, der Gelatine (A. Findlay)<sup>4)</sup> usw. zu beobachten ist.

---

(1880); J. f. prakt. Chem. (2) 23, 324, 379 (1881); *ibid.* 26, 227 (1883); Landw. Versuchstationen 35, 69 (1888); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 7, 37, 75, 87, 106, 114 (1888); J. f. prakt. Chem. (2) 46, 497 (1892); Z. f. anorg. Chem. 5, 466 (1894); Arch. Néerl. 30, 1 (1896); Z. f. anorg. Chem. 13, 233 (1896); *ibid.* 18, 14, 98 (1898); *ibid.* 20, 185 (1899); *ibid.* 23, 111, 321 (1900); *ibid.* 36, 380 (1903).

<sup>1)</sup> Siehe über diese Erscheinungen sowie überhaupt über die Erscheinungen der Adsorption in zweiphasigen Systemen Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. II, 3, 217 (1906).

<sup>2)</sup> Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 2, 264 u. 294 (1908).

<sup>3)</sup> G. Geffcken, Z. f. physik. Chem. 49, 298 (1904).

<sup>4)</sup> A. Findlay, Koll.-Zeitschr. 3, 169 (1908).

Daß diese Gasbindungen in der Tat von derselben Natur wie die z. B. bei Kohle und Gasen zu beobachtenden sind, geht nicht nur aus der qualitativen Übereinstimmung zwischen den Eigentümlichkeiten beiderlei Vorgänge, sondern insbesondere auch daraus hervor, daß dieselbe allgemeine mathematische Formel beide Gruppen von Erscheinungen weitgehend darzustellen vermag. Diese Formel verknüpft die Menge des verdichteten „adsorbierten“ Gases mit der freien, dem Drucke proportionalen Gasmenge und lautet:

$$\frac{x}{a} = k \cdot c^m$$

worin  $x$  die adsorbierte Menge,  $a$  die adsorbierende Oberfläche (resp. die der Oberfläche proportionale Menge des Adsorbens),  $c$  die Konzentration resp. der Druck des freien Gases und  $k$  und  $m$  Konstanten sind. In der Regel ist bei Gasadsorptionen der Wert von  $m$  kleiner als 1. Diese als „Adsorptionsformel“ in der heutigen Kolloidchemie eine große Rolle spielende Gleichung gilt, wie schon hier bemerkt sei, mit entsprechender Einsetzung anderer Größen für die Buchstabenwerte auch für die Adsorptionsvorgänge in dreiphasigen Systemen (siehe Kap. 20).

Von allgemeineren Gesetzmäßigkeiten, die sich beim Studium der Adsorptionen in zweiphasigen Systemen ergeben haben, sei als besonders wichtig angeführt der Einfluß der Temperatur. Soweit bekannt, verringert höhere Temperatur sowohl die Adsorption von Gasen als auch von Flüssigkeiten. Umgekehrt nimmt z. B. die Adsorption bei sehr niedrigen Temperaturen wie bei denen der flüssigen Luft so stark zu, daß man, wie J. Dewar zeigte, mit Kohle auch fast die letzten Spuren der Gase, die sich mit großer Hartnäckigkeit z. B. an Glasgefäßwänden anhaften, entfernen kann. Man kann aus diesem negativen Temperaturkoeffizienten der Adsorption in Zweiphasensystemen Schlüsse auf die Energetik dieser Erscheinungen ziehen, insofern als durch Zufuhr von Wärme offenbar diejenige Volumenergie, welche sich einer Verringerung des Volumens widersetzt, frei wird und infolgedessen abnimmt. Diese Art der Volumenergie muß anderer-



seits beim Eintreten überhaupt einer Adsorption (Verdichtung) durch eine andere Art Volumenergie von entgegengesetzten Eigenschaften überwunden werden usw. — Bemerkt sei noch, daß der Zunahme der Adsorption durch Temperaturerniedrigung in Zweiphasensystemen gegenübersteht eine in der Regel beobachtete Abnahme der Adsorption in Dreiphasensystemen (siehe § 81), so daß der Sinn des Temperaturkoeffizienten in den meisten Fällen schon genügt, um Adsorptionen in zwei- und dreiphasigen Systemen voneinander zu unterscheiden.

### § 35. Dampfdruck, Siedepunkt und Gefrierpunkt kolloider Lösungen.

*a) Allgemeines.* Zu den wichtigsten physikalischen Änderungen, die ein flüssiges (oder festes) Dispersionsmittel durch Aufnahme einer molekular- oder iondispersen Phase erleidet, gehört die Erniedrigung seines Dampfdruckes und seiner Gefrierpunkttemperatur sowie die Erhöhung seines Siedepunktes. Die außerordentliche Bedeutung dieser Erscheinungen liegt in den einfachen quantitativen Beziehungen, die nach den Untersuchungen von A. Wüllner, F. Raoult u. a. zwischen den Beträgen dieser Änderungen und der Konzentration der molekulardispersen Phasen bestehen, und welche bekanntlich durch J. H. van't Hoff zusammen mit den Gesetzen der osmotischen Vorgänge zu der klassischen Theorie der „echten“ Lösungen verknüpft wurden. Man kann nun nach dem entsprechenden Verhalten kolloider Lösungen fragen, und in der Tat sind Untersuchungen über diese Erscheinungen an Kolloiden schon sehr frühzeitig angestellt worden (siehe § 3, 2). Als das allgemeinste Resultat dieser Messungen kann die Erkenntnis bezeichnet werden, daß reine (d. h. von Molekulardispersoiden befreite) kolloide Lösungen nur außerordentlich kleine Änderungen des Dampfdruckes, Gefrierpunktes und Siedepunktes ihrer Dispersionsmittel aufweisen. Ja es scheint, als wenn manche Kolloide, die für eine derartige Reinigung zugänglicher sind, überhaupt die genannten Eigenschaften des Dispersionsmittels nicht beeinflussen.



Hinzu kommt noch ein zweites allgemeineres und vielleicht noch wichtigeres Resultat: Der Betrag der Änderungen der genannten Eigenschaften, spez. des Siedepunktes und des Dampfdruckes, ist abhängig von dem Dispersitätsgrade des Systems, und zwar steigt er mit zunehmendem Dispersitätsgrade. Ein Mittel, das vielleicht auf die einfachste Weise stetige Änderungen des Dispersitätsgrades hervorzurufen imstande ist, besteht in der Änderung des Mengenverhältnisses von Dispersionsmittel und disperser Phase. So werden ja schon auf molekulardispersen Gebiete viele Anomalien konzentrierter Lösungen auf Polymerisationserscheinungen usw. zurückgeführt. Wie später genauer erörtert werden wird (siehe § 67, c), scheint eine derartige Vergrößerung des Dispersitätsgrades durch einfache Verdünnung bei Kolloiden und besonders bei Emulsionen ziemlich häufig vorzukommen. Nun fanden aber F. Krafft<sup>1)</sup> und A. Smits<sup>2)</sup>, daß verdünnte Lösungen von Seifen eine deutliche quantitativ bestimmbare Siedepunkterhöhung und Dampfdruckerniedrigung zeigten, Erscheinungen, die bei steigender Konzentration immer geringfügiger wurden und schließlich verschwanden. Die Messungen von A. Smits, auf welchen das zu Anfang dieses Abschnittes mitgeteilte außerordentlich wichtige Gesetz beruht, seien in folgender Tabelle auszugsweise wiedergegeben.

Tabelle 4.

Wässrige Lösungen von Natriumpalmitat.

Konzentration in Molen	Siedepunkterhöhung	Konzentration in Molen	Dampfdruckerniedrigung
0,0282	0,024° C	0,50	1,3 mm Hg von 0°
0,1128	0,045	0,75	0,5
0,2941	0,050	1,00	0,0
0,5721	0,060		

<sup>1)</sup> F. Krafft, Ber. d. D. chem. Ges. 29, 1328 (1896).

<sup>2)</sup> A. Smits, Z. f. physik. Chem. 45, 608 (1903).

*b) Dampfdruck kolloider Lösungen.* Weitere Dampfdruckmessungen an kolloiden Lösungen stellten G. Tammann<sup>1)</sup> und D. Konowalow<sup>2)</sup> an. Tammann fand, daß der Dampfdruck des Wassers auch durch relativ große Mengen von Gelatine, Tragant, Gummiarabikum usw. nur in ganz geringem Maße geändert wurde, sowie daß ein Einfluß der Konzentration nicht nachgewiesen werden kann. Es erscheint indessen auf Grund z. B. des Verhaltens der Seifenlösungen nicht unmöglich, daß gerade bei sehr verdünnten Lösungen der genannten Stoffe wegen eines hier möglicherweise größeren Dispersitätsgrades merklichere Änderungen auftreten können. Konowalow untersuchte, was für die allgemeine Theorie der Dispersoide von Wichtigkeit ist, auch Flüssigkeitsgemische im kritischen Gebiete. Er fand, daß diese Systeme, die wir auf Grund der Erörterungen in § 22 als hochdisperse Emulsionen aufzufassen haben, sich ganz analog wie kolloide Lösungen verhielten, und daß insbesondere der Betrag der Dampfdruckerniedrigung in diesem Gebiete weitgehend unabhängig von der Konzentration ist. Weitere Dampfdruckmessungen an kolloiden Systemen finden sich in den zit. Arbeiten von J. M. van Bemmelen usw.

*c) Siedepunktserhöhung kolloider Lösungen.* Siedepunktbestimmungen an kolloiden Lösungen führten aus F. Guthrie<sup>3)</sup>, Ch. Lüdeking<sup>4)</sup>, A. Sabanejew<sup>5)</sup>, S. E. Linder und H. Picton<sup>6)</sup>, A. Lottermoser<sup>7)</sup> u. a. Alle erhaltenen Werte waren äußerst klein und wurden um so geringer, je reiner die untersuchten kolloiden Lösungen waren. Es gilt dies sowohl für Emulsoide (Gelatine, Kieselsäure, Dextrin, Gummi, Stärke usw.)

---

<sup>1)</sup> G. Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg (7) 35, 169 (1887); siehe das ausführliche Referat in Z. f. physik. Chem. 2, 42 (1888).

<sup>2)</sup> D. Konowalow, Drudes Ann. d. Physik 10, 360 (1901).

<sup>3)</sup> F. Guthrie, Philos. Mag. (5) 2, 211 (1876).

<sup>4)</sup> Ch. Lüdeking, Wiedem. Ann. d. Physik 35, 552 (1888).

<sup>5)</sup> A. Sabanejew, J. d. russ. physik.-chem. Ges. 22, 102 (1890).

<sup>6)</sup> S. E. Linder und H. Picton, Journ. Chem. Soc. 61, 114 (1892).

<sup>7)</sup> A. Lottermoser, Anorganische Kolloide, Stuttgart 1901, 74.

als auch für Suspensoide (Arsentrisulfidhydrosol, Quecksilbersulfidhydrosol, Zinnsäurehydrosol usw.).

*d) Gefrierpunktserniedrigung kolloider Lösungen.* Am häufigsten sind wegen der bequemen Methodik die Gefrierpunktserniedrigungen kolloider Lösungen untersucht worden. Es seien angeführt die Arbeiten von H. T. Brown und G. H. Morris<sup>1)</sup>, J. H. Gladstone und W. Hibbert<sup>2)</sup>, A. Sabanejew<sup>3)</sup>, E. Paternò<sup>4)</sup>, N. Ljubavin<sup>5)</sup>, A. Sabanejew und N. Alexandrow<sup>6)</sup>, S. E. Linder und H. Picton<sup>7)</sup>, C. E. Linebarger<sup>8)</sup>, W. Meyer<sup>9)</sup>, St. Bugarsky und L. Liebermann<sup>10)</sup>, H. Friedenthal<sup>11)</sup>, A. Lottermoser<sup>12)</sup>, N. Pappadà<sup>13)</sup>, T. Körner und P. Düllberg<sup>14)</sup>, Z. Gatin-Gruszevska<sup>15)</sup>, G. Malfitano und Michel<sup>16)</sup> u. a. Die erhaltenen Resultate waren vollkommen analog den durch Siedepunktbestimmung gewonnenen, vielleicht mit dem Unterschied, daß sich in Anbetracht der größeren Anzahl von untersuchten Substanzen auch kolloide Lösungen mit relativ deutlicher Gefrier-

---

<sup>1)</sup> H. T. Brown und G. H. Morris, Journ. Chem. Soc. 53, 610 (1888).

<sup>2)</sup> J. H. Gladstone und W. Hibbert, Philos. Mag. (5) 28, 38 (1889).

<sup>3)</sup> A. Sabanejew, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 21, 515 (1889) und 22, 102 (1890).

<sup>4)</sup> E. Paternò, Z. f. physik. Chem. 4, 457 (1889).

<sup>5)</sup> N. Ljubavin, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 21, 397 (1889).

<sup>6)</sup> A. Sabanejew und N. Alexandrow, ibid. 23, 7 (1891).

<sup>7)</sup> S. E. Linder und N. Picton, Journ. Chem. Soc. 61, 114 (1892).

<sup>8)</sup> C. E. Linebarger, Silliman Am. Journ. (3) 43, 416 (1892).

<sup>9)</sup> W. Meyer, Zur Kenntnis einiger anorgan. Kolloidsubstanzen. Diss. Halberstadt (1897).

<sup>10)</sup> St. Bugarsky und L. Liebermann, Pflügers Arch. f. Physiol. 72, 51 (1898).

<sup>11)</sup> H. Friedenthal, Physiol. Zentralbl. 12, 849 (1899).

<sup>12)</sup> A. Lottermoser, Anorganische Kolloide. Stuttgart 1901, 74.

<sup>13)</sup> N. Pappadà, Gazz. Chim. Ital. 32 (II), 22 (1902).

<sup>14)</sup> T. Körner und P. Düllberg, Deutsch. Gerberztg. 47 (1904).

<sup>15)</sup> Z. Gatin-Gruszevska, Pflügers Arch. f. Physiol. 102, 569 (1904).

<sup>16)</sup> G. Malfitano und Michel, Compt. rend. 143, 1141 (1907).



punktsdepression fanden. Dies ist aus der Variabilität des Dispersitätsgrades auch innerhalb des kolloiden Gebietes leicht verständlich. Sodann aber wurde insbesondere an Gefrierpunktmessungen festgestellt, daß etwa beobachtete Ausschläge in gleichem Sinne abnahmen, in dem die untersuchten Lösungen durch Dialyse usw. gereinigt wurden. So fand z. B. Gatin-Gruszevska (l. c.), daß bei den reinsten Glykogenlösungen, die hergestellt werden konnten, überhaupt keine Gefrierpunkterniedrigung zu beobachten war.

### § 36. Massenverhältnisse in Kolloiden.

*a) Konzentration kolloider Systeme.* Das Verhältnis der Massen zweier Phasen eines dispersen Systems nennt man das Mischungsverhältnis derselben, mit Bezugnahme auf die disperse Phase auch die Konzentration derselben im Dispersionsmittel. Dieser Konzentrationsbegriff ist nun allgemein bei Dispersoiden und speziell bei Kolloiden außerordentlich viel komplizierter als bei Molekulardispersoiden, und zwar aus folgenden Gründen.

Bei Molekulardispersoiden z. B. bei der „echten“ Lösung irgendeines Nichtelektrolyten kann man auf Grund der Gültigkeit der Gasgesetze und der Avogadroschen Regel für diese Systeme annehmen, daß bei Verwendung desselben Dispersionsmittels die disperse Phase stets den gleichen Dispersitätsgrad, d. h. maximale oder molekulare Zerteilung besitzt. Allerdings muß hervorgehoben werden, daß diese Voraussetzung nicht mehr z. B. bei Elektrolyten zu Recht besteht, und daß auch bei verschiedenen Konzentrationen in Molekulardispersoiden Änderungen des Dispersitätsgrades vorkommen, wie aus dem Auftreten von „Polymerisationen usw.“ sowie aus der Ungültigkeit der van't Hoff'schen Lösungsgesetze bei höheren Konzentrationen hervorgeht. Indessen haben alle diese Faktoren, welche die Eindeutigkeit des Konzentrationsbegriffes als des Verhältnisses der Massen beider Phasen bei Molekulardispersoiden in Frage stellen, anscheinend nicht bei weitem den Einfluß, den der Dispersitätsgrad auf die Eigenschaften gröberer Dispersoide und speziell der Kolloide besitzt. Denn

es ist im allgemeinen Teil des vorliegenden Buches des öfteren auseinandergesetzt worden, daß vor allem der Wert der spezifischen Oberfläche die Eigenschaften disperser Systeme charakterisiert. Zwei disperse Systeme können also dasselbe Massenverhältnis zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, d. h. dieselbe Konzentration besitzen, sich aber in allen anderen Beziehungen wegen des verschiedenen Dispersitätsgrades außerordentlich verschieden verhalten. Man denke z. B. an die Zerteilung einer gegebenen Menge Gold in einem gegebenen Volum Dispersionsmittel einmal in Form einer groben Suspension, das andere Mal in Form eines amikroskopischen Goldsols, das z. B. schon die optischen Eigentümlichkeiten eines Goldiondispersoids aufweist.<sup>1)</sup> Hinzu kommt, daß, wie später (siehe § 67) gezeigt werden wird, in vielen Fällen allein Verdünnung mit demselben Dispersionsmittel genügt, um in einem Kolloid Zustandsänderungen nämlich Variationen des Dispersitätsgrades hervorzurufen.

Es ergibt sich aus diesen Überlegungen, daß der Konzentrationsbegriff bei Dispersoiden von nicht maximalem (molekularem, iondispersem) Dispersitätsgrade noch einer Zusatzbestimmung bedarf, die den Dispersitätsgrad der dispersen Phase kennzeichnet. Streng genommen sind also alle Konzentrationsangaben von kolloiden Systemen entsprechend dem folgenden Beispiel zu schreiben: Goldhydrosol von  $x\%$  Gehalt und  $x \cdot 10^y$  Dispersität (oder spezifischer Oberfläche).

*b) Molekulargewichte von Stoffen in kolloidem Zustande.* Die quantitativen Beziehungen zwischen dem Betrage der Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunkts erniedrigung und der Konzentration molekulardisperser Lösungen ermöglichen bekanntlich eine Bestimmung des spezifischen Massenverhältnisses, das man als Molekulargewicht bezeichnet. Die Bestimmung dieser Größe wird nun offenbar immer schwieriger und unsicherer, je kleiner die Beträge der genannten Erscheinungen sind. Wie in § 35 gezeigt wurde, verschwinden diese Änderungen weitgehend bei Dispersoiden

---

<sup>1)</sup> Siehe The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 4, 168 (1909).



höheren Dispersitätsgrades, also z. B. bei kolloiden Systemen, namentlich wenn man die großen Fehlerquellen derartiger Messungen, die auf dem Vorhandensein der schwer zu entfernten molekulardispersen Unreinigkeiten beruhen, berücksichtigt. Insbesondere lassen sich Bestimmungen des Einflusses der Konzentration des Kolloids auf die Gefrierpunktserniedrigung usw., wie solche ja zur Bestimmung des Molekulargewichtes notwendig sind, in den meisten Fällen überhaupt nicht anstellen.

Hinzu kommt aber, daß bei kolloiden und allgemein dispersen Systemen der Betrag der Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung usw. keineswegs stets auch nur in erster Annäherung proportional der Konzentration ist, wie z. B. die zitierten Untersuchungen von G. Tammann und D. Konowalow zeigen. Ja nicht einmal der Sinn der Beziehung zwischen Konzentration und Änderung der genannten Eigenschaften, welche die Grundlage der Bestimmung molekulardisperser Stoffe bildet, bleibt bei kolloiden Systemen gewahrt. So ist auf S. 172 gezeigt worden, daß sowohl Siedepunktserhöhung als auch Dampfdruckerniedrigung bei Seifenlösungen mit steigender Konzentration abnehmen anstatt zuzunehmen. Die Zustandsänderungen, welche für dieses Verhalten verantwortlich sind, treten nun keineswegs nur an den genannten Beispielen, sondern zweifellos auch in Eiweißlösungen bei Veränderung des Massenverhältnisses von disperser Phase und Dispersionsmittel auf. Schließlich muß auch noch betont werden, daß es möglich ist, Systeme von gleicher chemischer Zusammensetzung, aber stetig variierendem Dispersitätsgrade herzustellen (siehe § 66, d, I). Angesichts dieser Tatsache verliert der Begriff „Molekulargewicht kolloider Stoffe“ offenbar vollkommen seinen Sinn. So würde z. B. eine Untersuchung der von Linder und Picton hergestellten wässrigen Arsentrisulfidlösungen für ein und denselben chemischen Stoff in demselben Lösungsmittel eine Reihe stetig variierender „Molekulargewichte“, die bei den gröberen Dispersionen sich dem Wert „unendlich“ nähern würden, ergeben. Auf das außerordentliche Interesse, daß eine quantitative oder graphische Feststellung der Beziehungen zwischen „Molekulargewicht“ und



Teilchengröße für die allgemeine Theorie des dispersoiden Zustandes haben würde, braucht kaum besonders hingewiesen zu werden.

Es ergibt sich aus diesen Betrachtungen, daß es, weil willkürlich, durchaus unangemessen ist, wenn man wie z. B. Sv. Arrhenius<sup>1)</sup> den „Molekulargewichten“ mancher kolloider Eiweißlösungen die gleiche Bedeutung zuschreibt wie entsprechenden Zahlen, die an molekulardispersen Systemen abgeleitet werden können. Zum wenigsten kann man nicht die „Molekulargewichte“ kolloider Stoffe zu chemischen Schlüssen verwenden, da der Konzentrationseinfluß bei Molekulardispersoiden und Kolloiden nicht nur nicht gleich, sondern in manchen Fällen einander direkt entgegengesetzt ist.

Nach dem Gesagten erübrigt es sich, Beispiele für „Molekulargewichte“ kolloider Systeme anzuführen. Dieselben betragen in typischen Fällen mehr als tausend; natürlich finden sich bei Übergangssystemen wie z. B. beim Tannin, auch Werte von einigen Hundert usw. Bei sehr reinen kolloiden Lösungen, z. B. bei dem Glykogen von Gatin-Gruszevska (l. c.), erreichen die „Molekulargewichte“ Werte von 140000 und mehr.<sup>2)</sup>

*c) Sättigung und Uebersättigung kolloider Lösungen.* Bei Molekulardispersoiden sind wir gewöhnt, auf ein maximales Mengenverhältnis zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel resp. auf eine Sättigungskonzentration zu stoßen. Die Frage erhebt sich, ob auch bei gröber dispersen Systemen wie bei Kolloiden dieses Verhältnis existiert. In der Tat ist nun jedem Forscher, der sich mit der Herstellung kolloider Lösungen befaßt hat, bekannt, daß sich reine, zweiphasige Systeme nur innerhalb geringer Konzentrationsgrenzen stabil erweisen. Es ist sogar bekannt, daß ohne Gegenwart dritter „schützender“ Phasen (siehe § 59, g) speziell manche Suspensioide nur in relativ sehr geringen Konzentrationen dargestellt werden können. Obschon genauere Messungen hierüber nicht vorliegen, existieren keinesfalls z. B. reine Metallhydrosole, die

---

<sup>1)</sup> S. Arrhenius, Immunochemie, Leipzig 1907, 16, 19, 24 usw.

<sup>2)</sup> Weitere Beispiele siehe in den Arbeiten von R. O. Herzog, Koll.-Zeitschr. 2, 2 (1907).

mehr als einige Gewichtsprocente Metall enthalten. Bei Emulsionen scheint im Gegensatz hierzu keinerlei maximale Konzentrationsgrenze zu bestehen, wie dies auch ihrer Zusammensetzung aus zwei miteinander mischbaren Flüssigkeiten (gegenseitigen Lösungen) entspricht.

Trotzdem also speziell bei Suspensoiden ein maximales Massenverhältnis, bei dem die Systeme noch stabil sind, nach den angegebenen experimentellen Erfahrungen zweifellos vorhanden ist, erscheint eine nähere quantitative Bestimmung dieses Wertes mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft. Wie schon früher (siehe § 26, b) erörtert wurde, variiert bereits die Sättigungskonzentration bei Molekulardispersoiden (abgesehen von ihrer Änderung mit der chemischen Natur beider Phasen und der Temperatur) mit dem Dispersitätsgrade des Ausgangsstoffes. Dieser Einfluß des Dispersitätsgrades zeigt sich u. a. in der Erhöhung der maximalen molekulardispers löslichen Menge bei Verwendung von fein zerriebenen Ausgangsstoffen. Man kann dementsprechend erwarten, daß hochdisperse Kolloide eine höhere Sättigungskonzentration besitzen werden als weniger disperse. Auch die Sättigungskonzentration würde also wie jede Konzentrationsangabe bei Kolloiden nur dann eindeutig sein, wenn gleichzeitig der Dispersitätsgrad der kolloiden Phase angebbar ist. Hinzu kommt indessen der Umstand, daß viele, vielleicht die meisten kolloiden Systeme eine disperse Phase enthalten, die aus Teilchen verschiedener Dimensionen zusammengesetzt ist. Auf die Instabilität, welche die Folge dieser Tatsache ist, wird später eingegangen werden (siehe § 60, f). Für den Begriff der Sättigungskonzentration kolloider Systeme, d. h. des maximalen Massenverhältnisses, bei dem noch stabile Systeme erhalten werden, ergibt sich hieraus eine weitere Komplikation.

Sodann sei darauf hingewiesen, daß schon bei Molekulardispersoiden Erscheinungen bekannt sind, die auch hier den Begriff der Sättigungskonzentration nur als ein relatives Verhältnis charakterisieren. Das sind die Erscheinungen der Übersättigung. Bekanntlich können bei Ausschluß der Gegenwart von Teilchen nicht molekularer Dimensionen viel größere



Mengen molekulardispers aufgelöst werden als in Gegenwart eines Teilchens von geringerem Dispersitätsgrade. Nun hat aber Wilh. Ostwald<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Menge (und entsprechend die Größe) eines „Keims“, der die Übersättigung molekulardisperser Systeme aufzuheben imstande ist, keineswegs unbegrenzt klein, ja nicht einmal von molekularen Dimensionen ist. So beträgt die minimale Menge festen Natriumchlorats, welche die Übersättigung einer entsprechenden molekulardispersen Lösung aufzuheben vermag, etwa  $10^{-10}$  g. Diese Menge würde einem Würfel von immerhin noch einigen Mikronen Seitenlänge entsprechen, so daß mit diesen Dimensionen noch nicht einmal das Dispersitätsgebiet der Kolloide erreicht wäre. Es könnten sich also auch in einer molekulardispersen Lösung Teilchen desselben Stoffes, aber in nicht molekulardispersen, sondern gröberem Zustande befinden, ohne daß ein Aufheben der Übersättigung eintreten müßte. Das maximale Mengenverhältnis beider Phasen oder die Sättigungskonzentration könnte also auch hier je nach dem Anteil der nicht molekulardispersen Phase weitgehend variieren. Daß in der Tat derartige gemischte, stabile Systeme existieren, geht u. a. daraus hervor, daß manche Molekulardispersoide bei sehr großen Konzentrationen deutlich die Eigenschaften kolloider Systeme annehmen, wie aus dem Auftreten des Tyndallphänomens usw. bei hoch konzentrierten Rohrzuckerlösungen nach den Untersuchungen von C. A. Lobry de Bruyn und L. H. Wolff<sup>2)</sup> hervorgeht (siehe auch § 35, a). Es ist nicht unmöglich, daß bei allen Molekulardispersoiden in höheren Konzentrationen entsprechende „Molekularvergrößerungen“ oder Polymerisationen eintreten, die indessen nur in relativ seltenen Fällen zur Entstehung von Teilchen führen, deren Größe den kolloiden Dimensionen entspricht. Für alle diese Systeme bedarf sowohl der Konzentrationsbegriff als auch der Begriff der Sättigungskonzentration eines Zusatzgliedes, das die Dispersitätsverhältnisse der Systeme kennzeichnet.

<sup>1)</sup> Wilh. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 289 (1897).

<sup>2)</sup> C. A. Lobry de Bruyn und L. H. Wolff, Rec. trav. chim. des Pays. Bas. 23, 155 (1904).



Schließlich existieren aber auch in kolloiden Systemen einige höchst interessante Erscheinungen, die nur unter der Annahme der Möglichkeit von Übersättigungserscheinungen auch in Kolloiden verständlich sind. Man kann z. B. Gemische herstellen von Lösungen, die in größeren Konzentrationen kolloides Gold abscheiden, in den gewählten Verdünnungen jedoch erst nach längerer Zeit und dann oft nur unvollständig Sole ergeben. Wie nun von R. Zsigmondy<sup>1)</sup> und L. Vanino und F. Hartl<sup>2)</sup> gezeigt wurde, kann man die Solbildung in derartigen Systemen wesentlich beschleunigen dadurch, daß man wenige Tropfen einer anderen bereits fertig hergestellten kolloiden Goldlösung zusetzt. Ja nach Zsigmondy sollen sogar Silbersole durch „Impfen“ mit kolloiden Goldkeimen unter analogen Bedingungen hergestellt werden können. Von großem Interesse erscheint es, daß auch bei Emulsoiden ähnliche Erscheinungen bekannt geworden sind. So fand H. Garrett<sup>3)</sup>, daß Gelatinelösungen schneller erstarrten, wenn in dieselben ein vorher erstarrtes Stückchen Gallerte, die aus derselben Lösung durch Abkühlen erhalten worden war, hineingebracht wurde. Sodann wurde kürzlich von F. Eduardoff<sup>4)</sup> die Beobachtung publiziert, daß die natürlichen Emulsionen der Kautschukkügelchen (die „Latices“) gewisser Kautschukpflanzen, die „spontan“ bei Berührung mit Luft allmählich koagulieren, dies in beträchtlich kürzerer Zeit taten, falls ein Stück fester (d. h. bereits koagulierter) Kautschuk in die Flüssigkeit hineingebracht wurde. Chemische Wirkungen dieses Zusatzes glaubt Eduardoff ausgeschlossen zu haben. — In der Tat ist die Annahme, daß die beschriebenen Erscheinungen durch Auslösung von Übersättigungszuständen in den genannten kolloiden und grob dispersen Systemen zustande kommen, nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen.

---

<sup>1)</sup> R. Zsigmondy, Z. f. physik. Chem. 56, 65, 57 (1906).

<sup>2)</sup> L. Vanino und F. Hartl, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1699 (1906).

<sup>3)</sup> H. Garrett, Über d. Viskosität einiger Kolloid-Lös. usw. Diss. Heidelberg 1903; Philos. Mag. [6] 6, 374 (1903).

<sup>4)</sup> F. Eduardoff, Gummi-Ztg. 23, 809 (1909).

---

## Zehntes Kapitel:

### **Mechanische Eigenschaften kolloider Systeme.**

## **II. Bewegungserscheinungen in kolloiden Systemen und ihre Resultate.**

### **§ 37. Brownsche Bewegung.**

In allen Dispersoiden von genügend großem Dispersitätsgrade und mit einem flüssigen oder gasförmigen Dispersionsmittel zeigen sich bei Anwendung vergrößernder optischer Methoden eigentümliche Bewegungserscheinungen, die 1827 von dem englischen Botaniker R. Brown entdeckt und in der Folge nach ihm benannt worden sind. Die einzelnen Teilchen der dispersen Phase führen eine zitternde und rotierende, bei sehr kleinen Dimensionen, wie z. B. in kolloiden Lösungen, auch eine „tanzende, hüpfende, springende“ (Zsigmondy) Bewegung aus, die in letzteren Fällen auch eine „translatorische, progressive usw.“, d. h. einseitig gerichtete Form annehmen kann. Auch scheint die Bewegung der kleineren Teilchen sich darin von der der größeren zu unterscheiden, daß sich der Weg der kleinen Teilchen aus geradlinigen Stücken, die plötzlich ihre Richtung ändern (Zickzackbewegungen), zusammensetzt, während bei größeren z. B. mikroskopischen Teilchen mehr gebogene Wege beobachtet werden. Bilder solcher Wegspuren von Teilchen in Brownscher Bewegung sind u. a. von F. Exner<sup>1)</sup> R. Zsigmondy<sup>2)</sup> und in neuerer Zeit auf kinematographischem Wege besonders von V. Henri<sup>3)</sup> wieder-

---

<sup>1)</sup> F. Exner, Drudes Ann. d. Physik 2, 843 (1900).

<sup>2)</sup> R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905, 106.

<sup>3)</sup> V. Henri, zahlreiche kleinere Mitteilungen in Compt. rend. von 1907 an. Eine zusammenfassende Darstellung speziell der Brown-

gegeben worden. Beispiele für Dispersoide mit Brownscher Bewegung sind z. B. Suspensionen von Gummigutt, Ultramarin usw. (disperse Phase amorph oder kryptokristallinisch); der Inhalt der sog. Kalksäckchen zu beiden Seiten der Wirbelsäule des Frosches (die disperse Phase besteht aus deutlichen prismatischen Kriställchen); Metallhydrosole, Metallsulfidhydrosole und andere Suspensoide. Systeme mit flüssiger disperser Phase und Brownscher Bewegung sind z. B. tierische und pflanzliche Milche (Kautschukmilch; V. Henri l. c.) An Systemen mit gasförmigem Dispersionsmittel kann die Brownsche Bewegung beobachtet werden an Rauch (G + F), Nebel (G + Fl) usw.

Für das Zustandekommen und für die Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung sind folgende Faktoren maßgebend:

1. Die spezifische Oberfläche der Teilchen; erst von einem gewissen Durchmesser an, der nach den Untersuchungen von Ch. Wiener<sup>1)</sup> auf ca. 3—5  $\mu$  zu schätzen ist, beginnen disperse Teilchen Brownsche Bewegung zu zeigen. Die Bewegung wird um so lebhafter, je kleiner die Teilchen sind, falls alle übrigen Bedingungen konstant gehalten werden. Dies zeigen z. B. die folgenden Zahlen (nach F. Exner, l. c.) für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Gummigutt-Teilchen bei konstanter Temperatur (23°) von ihrer Größe:

Tabelle 5.

Durchmesser der Teilchen in $\mu$	Geschwindigkeit der Teilchen in $\mu$ :sek.
1,3	2,7
0,9	3,3
0,4	3,8

Die mittlere absolute Geschwindigkeit kolloider Teilchen beträgt nach The Svedberg<sup>2)</sup> etwa  $(2 - 4) \cdot 10^{-2}$  cm, ist  
schen Bewegung der Kautschuckmilch findet sich in „Le Caoutchouc et la Gutta-Percha“ Jahrg. 5, 2405 (1908).

<sup>1)</sup> Chr. Wiener, Ann. d. Physik [2] 118, 79 (1863).

<sup>2)</sup> The Svedberg, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis.



also beträchtlich größer als die Geschwindigkeit grob disperser Teilchen.

2. Die Viskosität des Dispersionsmittels. Wie leicht einzusehen, verlangsamt eine größere innere Reibung die Bewegung. Von The Svedberg (l. c.) ist diese Beziehung an kolloiden Systemen näher untersucht worden mit dem interessanten Resultate, daß die Abhängigkeit der mittleren Geschwindigkeit (resp. Weglänge) von der Viskosität des Dispersionsmittels durch eine annähernd hyperbolische Funktion dargestellt werden kann. Folgende Tabelle zeigt diese Abhängigkeit für auf elektrischem Wege hergestellte Kalziumorganosole.

Tabelle 6.

Dispersionsmittel	Viskosität des Dispersionsmittels in c. g. s.-Einheiten	Mittlere Weglänge in $\mu$
Äthyläther	$2,4 \times 10^3$	8—9
Äthylazetat	4,7	4—5
Chloroform	5,8	2—3
Äthylalkohol	12,7	0,5—2
Isobutylalkohol	40,0	0—0

3. Die Temperatur. Die Bewegung nimmt zu mit steigender Temperatur, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß auch die innere Reibung des Dispersionsmittels durch Temperaturerhöhung verringert wird. Während z. B. ein Gummigutt-Teilchen von  $0,9 \mu$  Durchmesser bei  $20^\circ$  eine mittlere Geschwindigkeit von  $3,2 \mu$  pro Sekunde hat, bewegt es sich bei  $71^\circ$  mit einer Geschwindigkeit von  $5,1 \mu$  in der Sekunde (F. Exner, l. c.).

4. Die Konzentration. Die Geschwindigkeit hängt ab von der Anzahl der Teilchen pro Volumeinheit, da nämlich R. Zsigmondy<sup>1)</sup> gefunden hat, „daß die Teilchen einander zu beeinflussen scheinen, und daß die Lebhaftigkeit der Bewegungen durch Verdünnung der Goldteilchen meist etwas

Ser. IV. 2, Nr. 1. Upsala (1907). — Diese Arbeit enthält auch ein vollständiges Literaturverzeichnis über Brownsche Bewegung bis zum Jahre 1907.

<sup>1)</sup> R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis d. Kolloide, Jena 1905, 111.

abnimmt“. Eine nähere quantitative Bestimmung dieser außerordentlich wichtigen Beziehung steht noch aus.

5. Die Bewegung wird nicht verursacht oder entscheidend beeinflußt durch chemische Wirkungen zwischen Dispersionsmittel und disperser Phase, da, wie die oben angeführten Beispiele zeigen, chemisch vollkommen heterogene disperse Stoffe Brownsche Bewegung zeigen können. Natürlich sind chemische Reaktionen zwischen beiden Phasen nicht ohne Einfluß auf die Brownsche Bewegung, wie z. B. die Verminderung der Weglänge der Kautschuktröpfchen sowohl bei Säure- als auch bei Alkalizusatz zeigt (V. Henri, l. c.). Indessen geht schon aus der Tatsache, daß die genannten Zusätze Koagulationswirkungen besitzen resp. entsprechende Änderungen des dispersen Zustandes der Teilchen veranlassen, hervor, daß durch derartige chemische Einwirkungen auch der Dispersitätsgrad der Teilchen, die Viskosität des Dispersionsmittels usw. verändert wird.

6. Die Brownsche Bewegung wird nicht hervorgerufen durch Temperatur- oder Verdunstungsströme, wie schon von Chr. Wiener gezeigt wurde.

7. Sie wird nicht durch photochemische oder photo-mechanische (G. Quincke) Effekte hervorgerufen, wie aus dem vollkommenen Mangel einer Abhängigkeit zwischen Bewegungsgröße und Lichtintensität hervorgeht (R. Zsigmondy).

8. Auch eine elektrostatische Abstoßung der Teilchen, die ja bei Suspensoiden im allgemeinen eine ausgesprochene Ladung tragen (siehe § 48), ist nicht die Ursache dieser Bewegungen. The Svedberg (l. c.) zeigte nämlich, daß auch bei Aufhebung und Umkehrung der elektrischen Ladung, wie eine solche durch vorsichtigen Elektrolytzusatz herbeigeführt werden kann (siehe § 48, b), die Teilchen ihre Geschwindigkeit nicht änderten.

Aus der Schilderung der Bedingungen der Brownschen Bewegung geht unzweideutig hervor, daß die Energiequelle derselben nur in allgemeinen mechanischen Verhältnissen disperser Systeme zu suchen ist. Der gebräuchliche, obschon nicht der allgemeinste und hypothesenfreiste Weg zur Be-

stimmung derartiger allgemeiner Beziehungen besteht in der Aufstellung molekularhypothetischer, insbesondere molekular-kinetischer Theorien für die betreffenden Erscheinungen. In der Tat sind denen auch in neuerer Zeit von A. Einstein<sup>1)</sup> und unabhängig von ihm von M. von Smoluchowski<sup>2)</sup> auf derartigen Grundlagen Formeln für die Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung und für ihre Abhängigkeit von Temperatur, Viskosität usw. abgeleitet worden. The Svedberg<sup>3)</sup> hatte nun, ohne Kenntnis von diesen rein theoretischen Arbeiten zu besitzen, inzwischen mittels einer eleganten Methode experimentell die Bewegungsgröße kolloider Partikel und den Einfluß der genannten Faktoren auf dieselbe gemessen. Beim Vergleich seiner Messungen mit den Forderungen, die sich aus den Formeln von A. Einstein und M. von Smoluchowski ergaben, fand nun The Svedberg eine weitgehende Übereinstimmung, so daß, abgesehen von einem Zahlenfaktor, seine Messungen durch die theoretischen Gleichungen rechnerisch dargestellt werden konnten. Diese Übereinstimmung spricht offenbar stark für die Angemessenheit der betreffenden molekular-kinetischen Vorstellung. Daß es indessen nicht ausgeschlossen erscheint, auch auf einem noch allgemeineren, nämlich energetischen Wege zu einem Verständnis der Brownschen Bewegung zu gelangen, soll hier nur angedeutet werden.

### § 38. Diffusion kolloider Systeme.

Schichtet man auf ein molekulardisperses System vorsichtig das reine Dispersionsmittel, so findet eine Wanderung der molekulardispersen Phase in das reine Dispersionsmittel statt, so lange, bis eine gleichmäßige räumliche Verteilung beider Phasen eingetreten ist. Man nennt diese Erscheinung bekanntlich Diffusion. Sucht man sich über den Mechanismus dieser Erscheinung klar zu werden, so ist naturgemäß zunächst an

---

<sup>1)</sup> A. Einstein, Drudes Ann. d. Physik 17, 549 (1905); ibid. 19, 371 (1906); Z. f. Elektrochemie 13, 41 (1907).

<sup>2)</sup> M. von Smoluchowski, Drudes Ann. d. Physik 21, 756 (1906).

<sup>3)</sup> The Svedberg, Z. f. Elektrochemie 12, 853, 909 (1906).



die Rolle der Brownschen Bewegung zu denken. Es ist zweifellos, daß bei den unregelmäßigen, besonders aber bei den fortschreitenden Bewegungen kleinerer Teilchen, wie sie nach R. Zsigmondy z. B. kolloide Teilchen zeigen, eine zufällige Wanderung der Teilchen auch in das reine Dispersionsmittel hinein stattfinden kann. Offenbar genügt aber das Vorhandensein dieser zufälligen Bewegungen nicht, um den ganzen Vorgang der Diffusion, dessen strenge Gesetzmäßigkeit bekanntlich von A. Fick (1855) gezeigt wurde, unserem Verständnis näher zu bringen. Damit die Brownschen Bewegungen zu Diffusionserscheinungen führen, ist es vielmehr notwendig, daß sie wenigstens durchschnittlich eine bestimmte Richtung erhalten, nämlich eine Richtung zum reinen Dispersionsmittel resp. zu den „verdünnteren“ Stellen des zusammenhängenden Systems.

In der Tat läßt sich nun das Eintreten derartiger „Richtungsbewegungen“ bis zur Erreichung einer gleichmäßigen Verteilung der dispersen Phase im ganzen System auf Grund der Beziehungen zwischen Bewegungsgröße und Konzentration disperser Teilchen voraussehen. Wie oben (siehe S. 184) angegeben wurde, fand R. Zsigmondy, daß die Bewegung in verdünnteren Systemen geringer ist als in konzentrierteren. Infolge dieser Abhängigkeit wird in einem System, das z. B. aus einer kolloiden Lösung und einer Schicht des reinen, unmittelbar mit der Lösung zusammenhängenden Dispersionsmittels besteht, kein Gleichgewicht in bezug auf die durchschnittliche Geschwindigkeit der Teilchen vorhanden sein. Die Teilchen werden sich an Stellen größerer Konzentration schneller, an solchen geringerer Konzentration langsamer bewegen, und in entsprechender Weise werden die Energiequellen der Brownschen Bewegung, welcher Natur sie auch sein mögen, zu Beginn einer Diffusionserscheinung an verschiedenen Stellen des Systems ungleiche Werte haben müssen. Nun kann aber in einem stetigen abgeschlossenen Gebilde nach den allgemeinsten Gesetzen der Energetik<sup>1)</sup> Gleichgewicht nur dann

---

<sup>1)</sup> Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 2, 35ff. (1903).

vorhanden sein, wenn die Intensitäten der in dem Gebilde vorhandenen Energien überall gleiche Werte besitzen. (Man denke z. B. an die elektrostatische Ladung einer Metallkugel usw.) Ist dies wie z. B. in einem „Diffusionsfelde“ nicht der Fall, so ist das System nicht stabil, und es müssen Vorgänge auftreten, die durch ihre Richtung nach Stellen geringerer Intensität ausgezeichnet sind, und die zu einer Nivellierung der Intensitäten innerhalb des ganzen Systems führen. (Bei lokalisierter Ladung einer Metallkugel würde dementsprechend ein Strom an sämtlichen anderen Punkten der Oberfläche entstehen usw.) In dem hier betrachteten Falle müssen Richtungsbewegungen der dispersen Teilchen an die Stellen geringerer Konzentration hin entstehen, damit ihre Durchschnittsgeschwindigkeiten an allen Stellen des Systems gleich groß werden. Der absolute durchschnittliche Wert der Bewegungsgrößen muß dabei natürlich immer kleiner werden und am kleinsten zu Ende des Diffusionsvorganges sein. Dem entspricht auch die allgemeine Tatsache bei Molekulardispersoiden, daß im allgemeinen die Diffusionskoeffizienten, d. h. die pro Tag in Zentimetern zurückgelegten Strecken, bei höheren Konzentrationen der diffundierenden Lösungen größer sind als bei verdünnten Lösungen<sup>1)</sup>. Entsprechende Einflüsse der Konzentration auf die Diffusion kolloider Lösungen sind anscheinend noch nicht festgestellt worden. Die experimentellen Schwierigkeiten, welche einer derartigen Bestimmung entgegenstehen, werden auf Grund des Folgenden verständlich sein.

Aus der geschilderten Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung von der Teilchengröße geht hervor, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten kolloider Phasen beträchtlich hinter denen der Molekular- und Iondispersoide zu-

---

<sup>1)</sup> Nur bei gewissen komplizierteren Diffusionserscheinungen von Iondispersoiden z. B. bei der Diffusion von Chlorwasserstoffsäure liegen die Verhältnisse wegen gleichzeitiger elektrochemischer Vorgänge verwickelter; siehe Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 1, 686 (1903).

rückstehen werden. Allerdings hat schon S. Exner<sup>1)</sup> gefunden, daß auch grobe Dispersionen wie Tonschlamm usw. eine wenn auch nicht meßbare Diffusion zeigen. Im allgemeinen betragen aber die Diffusionskonstanten typischer kolloider Phasen außerordentlich viel weniger als die entsprechenden Werte von Molekular- und Iondispersoiden, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Tabelle 7.

Diffusionskoeffizienten von Dispersoiden.

Molekular- und Iondispersoide Spez. Oberfl. $< 5 \times 10^6$	Kolloide Spezif. Oberfl. ca. $5 \times 10^6$ — $5 \times 10^4$
Salpetersäure (Voigtländer) . . . . . 2,10 (20°)	Clupeinsulfat (Herzog) . . . . . 0,074 (18°)
Natriumchlorid (Voigtländer) . . . . . 1,04 (20°)	Pepsin (Herzog) . . . 0,070 (18°)
Magnesiumchlorid (Voigtländer) . . . 0,77 (20°)	Lab (Herzog) . . . . . 0,066 (18°)
Kupfersulfat (Landolt-Börnstein) . . . . . 0,47 (17°)	Ovalbumin (Herzog) 0,059 (18°)
	[Albumin (Graham-Stefan)] . . . . . 0,063 (13°)
	Karamel (Graham-Stefan) . . . . . 0,047 (10°)
Harnstoff (Scheffer) 0,81 (7,5°)	Ovomukoid (Herzog) 0,044 (18°)
Rohrzucker (Graham-Stefan) . . . . . 0,31 (9°)	Emulsin (Herzog) . . . 0,036 (18°)
Mannit (Scheffer) . . . 0,38 (10°)	Invertin (Herzog) . . . 0,033 (18°)
	Diphtherie-Toxin (Arrhenius und Madsen) . . . . . 0,014 (12°)
	Diphtherie - Antitoxin (Arrhenius und Madsen) . . . . . 0,0015 (12°)
	Tetanolysin (Arrhenius u. Madsen) 0,037 (12°)
	Antitetanolysin (Arrhenius u. Madsen) . . . . . 0,0021 (12°)

<sup>1)</sup> S. Exner, Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 56 [2], 116 (1867).



Daß die Diffusionsgeschwindigkeit kolloider Phasen zunehmen muß mit steigender Temperatur und abnehmen mit zunehmender Viskosität des Dispersionsmittels, kann einstweilen nur theoretisch auf Grund der entsprechenden Verhältnisse bei der Brownschen Bewegung vorausgesehen werden. Über die Diffusionsbewegungen von Molekular- und Iondispersoiden sowie von Kolloiden selbst in anderen kolloiden spez. emulsoiden Systemen (Gallerten) siehe § 41, c.

Erwähnt sei schließlich noch, daß von Sv. Arrhenius und Th. Madsen<sup>1)</sup>, R. O. Herzog und H. Kasarnowski<sup>2)</sup> u. a. aus den Diffusionsgeschwindigkeiten Berechnungen der „Molekulargewichte“ kolloider Phasen vorgenommen wurden. Offenbar gelten für die Angemessenheit dieser Rechnungen dieselben Einwände, wie sie oben (siehe S. 176) gegen die Molekulargewichtsbestimmung kolloider Systeme auf Grund der Gefrierpunkts-, Siedepunkts- und Dampfdruckmessungen erhoben worden sind.

### § 39. Osmose kolloider Systeme.

Es ist möglich, ein Dispersoid mit seinem reinen Dispersionsmittel in Berührung zu bringen, ohne daß jedoch die im vorigen Paragraphen beschriebenen Vorgänge der „freien“ Diffusion eintreten. Schaltet man nämlich zwischen Dispersoid und reinem Dispersionsmittel eine sog. semipermeable oder besser ausgedrückt: selektiv permeable Membran, d. h. eine Vorrichtung, welche dem Dispersionsmittel, nicht aber der dispersen Phase freien Durchtritt gewährt, so kann natürlich eine Wanderung der dispersen Phase an Stellen niederer Konzentration nicht stattfinden. Wohl aber zeigt die Erfahrung, daß unter diesen Umständen umgekehrt das Dispersionsmittel sich in der Richtung auf die disperse Phase zu resp. nach den Stellen größerer Konzentration hin bewegt. Das Resultat dieses der

---

<sup>1)</sup> Sv. Arrhenius, Immunochemie, Leipzig 1907, 16.

<sup>2)</sup> R. O. Herzog und H. Kasarnowski, Koll.-Zeitschr. 2, 1, 2 (1907); 3, 83 (1908).

Diffusion also genau reziproken Vorganges besteht ebenfalls in einem möglichst weitgehenden Konzentrationsausgleich der verschiedenen Stellen des Systems. Man nennt diese „gehinderte“ Diffusion bekanntlich Osmose.

Man kann das Bestreben, zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel eine gleichmäßige räumliche Orientierung anzunehmen, dadurch messen, daß man den osmotischen Nivellierungsvorgang durch den Druck z. B. einer Wassersäule zu verhindern sucht. Man nennt die auf diese Weise zur Beobachtung gebrachte Gegenwirkung den osmotischen Druck des betreffenden Dispersoids.<sup>1)</sup> Es ist für den Erfolg dieser Wirkung offenbar gleichgültig, ob dabei die selektive Permeabilität der „Membran“ dadurch zustande kommt, daß die Teilchen der dispersen Phase auf mechanische Weise durch Siebwirkung von dem Durchtritt zurückgehalten werden, oder ob eine selektive „Löslichkeit“ z. B. nur des Dispersionsmittels in der Membran den Vorgang hervorruft.<sup>2)</sup>

---

<sup>1)</sup> Anmerkungsweise sei darauf hingewiesen, daß sich in vielen Lehrbüchern im Anschluß an W. Nernst die Angabe findet, daß der osmotische Druck die „Ursache“ oder die „treibende Kraft“ der Diffusionserscheinungen sei. Wie aber die obigen Überlegungen bez. des Zusammenhangs von Diffusion und Osmose zeigen, und wie schon seit längerer Zeit besonders J. J. van Laar (Vorträge über d. thermodynam. Potential usw. Braunschweig 1906) hervorgehoben wurde, ist diese Ausdrucksweise inkorrekt, da der Begriff des osmotischen Druckes mit dem Vorhandensein einer selektiv permeablen Membran steht und fällt. Es widerspricht m. a. W. jeder klaren und experimentell abgeleiteten Vorstellung des osmotischen Druckes, seine Existenz auch beim Nichtvorhandensein einer derartigen Membran wie bei den freien Diffusionsvorgängen anzunehmen. Wohl aber kann man auf Grund der Erörterungen des ganzen vorliegenden Kapitels die Auffassung vertreten, daß sowohl den Diffusionserscheinungen und den osmotischen Vorgängen als auch der Brownschen Bewegung ein und dieselbe Energiequelle zugrunde liegt, wie aus den außerordentlich engen Beziehungen und Analogien zwischen den genannten Vorgängen mit Deutlichkeit hervorgeht.

<sup>2)</sup> Näheres über diese und andre Eigenschaften der Membranen siehe die erschöpfende Monographie von H. Zangger, Ergebnisse der Physiologie 7, 99. Wiesbaden 1908.

Wie die Brownsche Bewegung und die Diffusionsgeschwindigkeit erweisen sich nun auch die osmotischen Vorgänge spez. die osmotischen Drucke als weitgehend abhängig von der spezifischen Oberfläche der dispersen Phase. Kolloide Lösungen zeigen infolgedessen sehr geringfügige osmotische Drucke, falls nur wirklich gereinigte, d. h. von Molekular- und Iondispersoiden befreite Systeme untersucht werden. Die meisten Kolloide lassen sich von derartigen Verunreinigungen, die entweder noch von der Herstellung der Systeme stammen oder aber in einigen Fällen für ihre Stabilität notwendig sind (siehe § 65, b, 3), nur sehr schwer reinigen, so daß die letzten Spuren dieser Verunreinigungen die ohnehin schon sehr kleinen Druckwerte erheblich fälschen können. Immerhin ist auch bei weitgehender Berücksichtigung dieser Fehlerquellen manchen typischen Kolloiden und speziell solchen von höherem Dispersitätsgrade ein osmotischer Eigendruck nicht abzusprechen, wie dies aus dem Vorhandensein von Brownscher Bewegung und besonders von Diffusionsfähigkeit in diesen Systemen von vornherein gefolgert werden muß.

Direkte Messungen des osmotischen Druckes kolloider Systeme sind ausgeführt worden von W. Pfeffer<sup>1)</sup>, H. Picton und S. E. Linder<sup>2)</sup>, C. E. Linebarger<sup>3)</sup>, E. H. Starling<sup>4)</sup>, E. W. Reid<sup>5)</sup>, R. S. Lillie<sup>6)</sup>, J. Duclaux<sup>7)</sup> und anderen. Beispiele derartiger Drucke gibt folgende Tabelle, die aus Messungen von W. Pfeffer, C. E. Linebarger, J. Duclaux und H. Picton und S. E. Linder zusammengestellt ist.

---

<sup>1)</sup> W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

<sup>2)</sup> H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 63, 148 (1892).

<sup>3)</sup> C. E. Linebarger, Sillim. Am. Journ. (3) 43, 416 (1892).

<sup>4)</sup> E. H. Starling, Journ. of physiol. 19, 312 (1895/6); 24, 317 (1899).

<sup>5)</sup> E. W. Reid, ibidem 31, 439 (1904).

<sup>6)</sup> R. S. Lillie, Am. Journ. Physiol. 20, 127 (1907).

<sup>7)</sup> J. Duclaux, Compt. rend. 140, 1544 (1905); Journ. de Chim.-physique 5, 40 (1907); siehe die zusammenfassende Darstellung dieses Autors in Koll.-Zeitschr. 3, 126 (1908).



Tabelle 8.  
Osmotischer Druck kolloider Lösungen.

Stoff	Konzentration		Druck in cm	Beobachter
Arab. Gummi	1	Proz.	6,9 cm Hg	W. Pfeffer, 1877
„	6	„	25,9 „ „	
„	14	„	70,0 „ „	
„	18	„	119,0 „ „	
Dextrin	1	„	16,6 „ „	C. E. Linebarger, 1892
Conglutin	2	„	3,8 „ „	
Leim	6	„	23,7 „ „	
„	6	„	21,3 „ „	
Wolframsäure	2,467	„	25,2 „ „	J. Duclaux, 1907
Eisenoxydhydrat	1,08	„	0,8 cm Wasser	
„	2,04	„	2,8 „ „	
„	3,05	„	5,6 „ „	
„	5,35	„	12,5 „ „	
„	8,86	„	22,6 „ „	H. Picton und S. E. Linder, 1892
Arsentrisulfid	4	„	1,7 „ „	

Zu dieser Tabelle ist noch zu bemerken, daß namentlich die älteren Bestimmungen zweifellos nicht die „Eigendrucke“ der betreffenden Kolloide, sondern viel zu hohe Werte darstellen, da auf die große Rolle der Verunreinigungen erst bei den neueren Untersuchungen gebührend Rücksicht genommen wurde. Dementsprechend sind auch im allgemeinen die Werte der neueren Messungen viel kleiner als die älteren Angaben, und E. W. Reid fand speziell für Eiweißlösungen, daß dieselben nach sehr sorgfältiger Reinigung überhaupt keinerlei osmotische Wirkungen ausübten. — Wie das zuletzt in der Tabelle angeführte Beispiel zeigt, können auch Suspensioide bei genügend großem Dispersitätsgrad kleine osmotische Drucke zeigen, ein Verhalten, das ihrer oben besprochenen geringen Diffusionsfähigkeit vollkommen entspricht.

Weiterhin zeigt die Tabelle, daß auch der osmotische Druck der kolloiden Lösungen steigt mit zunehmender Konzentration, allerdings aber nicht proportional derselben, wie dies für Molekulardispersioide charakteristisch ist. Die ganz eigen-

artige Funktion zwischen Kolloidkonzentration und osmotischem Druckwert, wie sie z. B. aus den Zahlen von J. Duclaux hervorgeht, erweist aber wiederum, wie unangemessen es ist, die für Molekulardispersoide aufgestellten Gesetze z. B. für die Molekulargewichtsbestimmung auch auf kolloide Lösungen zu übertragen.

Daß auch der osmotische Druck der Kolloide zunimmt mit steigender Temperatur, sei nur kurz erwähnt. Einige Zahlen hierüber finden sich in der zit. Arbeit von R. S. Lillie, in der auch die ältere diesbezügliche Literatur einzusehen ist. —

Sodann sei darauf hingewiesen, daß R. S. Lillie (l. c.) auch den Einfluß von Zusätzen auf den osmotischen Druck von Eiweiß- und Gelatinelösungen untersuchte, wobei er in sehr ingeniöser Weise seine Versuche so anordnete, daß nur der osmotische „Eigendruck“ der Lösungen zur Messung gelangte. Er fand, daß Nichtelektrolyte den osmotischen Druck nicht oder nur wenig veränderten, während alle Elektrolyte, am stärksten Säure und Alkali, ihn sowohl herabsetzten als auch erhöhten. Die erniedrigende Wirkung der Elektrolyte nahm zu in der Reihenfolge: Alkalimetalle < Alkalierden < Schwermetalle < (Kationen);  $\text{CNS}$  <  $\text{J}$  <  $\text{Br}$  <  $\text{NO}_3$  <  $\text{Cl}$  <  $\text{F}$  < polyvalente Anionen,  $\text{SO}_4$ , Tartrat, Zitrat Phosphat (Anionen). Durch Säure und Alkali wurde der osmotische Druck von Gelatinelösungen sehr beträchtlich erhöht, der von Eiereiweißlösungen ansehnlich erniedrigt. Der Einfluß der Konzentration der Elektrolytzusätze erwies sich als ziemlich verwickelt, zeigte aber bei Säure und Alkali eine weitgehende Analogie mit dem Konzentrationseinfluß derselben Stoffe auf die Quellungsfähigkeit der Gelatine (Wo. Ostwald). Augenscheinlich handelte es sich indessen bei diesen Einflüssen von Zusätzen auf den osmotischen Druck um Zustandsänderungen der betreffenden Kolloide, d. h. speziell um Änderungen ihres Dispersitätsgrades, wie dies auch von R. S. Lillie ausdrücklich hervorgehoben wurde. Dieser Schluß wird u. a. gerechtfertigt durch den Befund, daß Herstellungsweise, „thermische Vorgeschichte“, Alter, Geschwindigkeit des Zusatzes fremder Stoffe usw. von beträchtlichem Einfluß auf die Werte des osmotischen

Druckes sind<sup>1)</sup>. Vor allen Dingen aber zeigen die z. T. schon erwähnten weitgehenden Analogien zwischen den genannten Einflüssen auf den osmotischen Druck verdünnter emulsoider Systeme und den Quellungserscheinungen konzentrierter Emulsoide, daß es sich bei den beobachteten Wirkungen tatsächlich um „Zustandsänderungen“ handelt. In der Tat ist die Verwandtschaft zwischen Osmose und Quellung auch von theoretischen Gesichtspunkten aus sehr eng. An die Stelle der selektiv permeablen Wand tritt hier die Struktur der quellbaren Stoffe, die es verhindert, daß eine Bewegung der dispersen Phase in das Dispersions- oder Quellungsmittel hinein stattfindet. Der zu einer möglichst homogenen räumlichen Verteilung von quellendem Stoff und Quellungsmittel führende Vorgang ist aber nur dann möglich, wenn die Struktur und damit insbesondere die spezifische Oberfläche des quellbaren Körpers sich gleichzeitig ändert, nämlich vergrößert, unter der Voraussetzung, daß der räumliche Zusammenhang beider Phasen selbst gewahrt bleibt. Wird dieser Zusammenhang zerstört z. B. durch Erhöhung der Temperatur über einen gewissen kritischen Wert, so tritt an Stelle der Quellung kolloide Lösung ein. Neben den weitgehenden Analogien zwischen Osmose und Quellung (sowie zwischen osmotischem und Quellungsdruck) besteht also zwischen beiderlei Vorgängen der charakteristische Unterschied, daß bei der Quellung eine radikale Zustandsänderung, eine Vergrößerung des Dispersitätsgrades des quellenden Gebildes stattfindet, während die spezifische Oberfläche der dispersen Phase bei osmotischen Vorgängen im allgemeinen konstant bleibt.<sup>2)</sup> Dieser Umstand charakterisiert auch die Quellungserscheinungen als Zustandsänderungen kolloider Systeme und verweist ihre Besprechung demnach in ein späteres Kapitel (siehe 19. Kap.).

---

<sup>1)</sup> Näheres über diese speziell für Emulsoide charakteristischen Erscheinungen siehe Kap. 17.

<sup>2)</sup> Bei kolloiden Lösungen, die wie z. B. die Seifenlösungen (siehe S. 172) ihren Dispersitätsgrad mit der Konzentration ändern, würden derartige Zustandsänderungen allerdings auch im Verlaufe der Diffusion und Osmose eintreten müssen.



### Anhang: Weitere Bewegungserscheinungen in Dispersoiden.

Auf die speziellen Bewegungserscheinungen in kolloiden Systemen, die unter dem Einfluß des elektrischen Stromes vor sich gehen, wird weiter unten (§ 50) eingegangen werden. Kurz erwähnt seien an dieser Stelle jedoch die Erscheinungen der Thermo- und Photodromie, d. h. der Bewegungserscheinungen disperser Partikel unter dem richtenden Einfluß eines Wärme- oder Lichtgefälles. Die Botaniker F. Stahl<sup>1)</sup> und W. Sachs<sup>2)</sup> fanden 1876 derartige gerichtete Bewegungen kleiner fester und flüssiger Teilchen, als sie festzustellen versuchten, inwieweit die thermo- und heliotropischen Bewegungen kleiner einzelliger Organismen, sog. Schwärmsporen usw., aktiver resp. biologischer Natur waren und inwieweit dieselben auf passiven physikalischen Grundlagen beruhten. Der richtende Einfluß des Lichtes auf die Bewegung disperser Teilchen wurde sodann besonders von G. Quincke<sup>3)</sup> studiert. Schließlich verdienen auch die richtenden Wirkungen des Lichtes auf Kristallisation und Sublimation<sup>4)</sup> hier eine kurze Erwähnung.

---

<sup>1)</sup> F. Stahl, Bot. Ztg. 1876, 715; Verh. d. phys.-med. Ges. Würzburg 14, 1879.

<sup>2)</sup> W. Sachs, Flora 1876, 241. Siehe ferner E. Straßburger, Jenaisch. Z. f. Naturw. 12, 1878.

<sup>3)</sup> G. Quincke; Report of the Meeting of the Brit. Assoc. for the Advancement of Science, Glasgow 1901, 60; Drudes Ann. d. Physik 7, 701 (1902).

<sup>4)</sup> Siehe z. B. die Zusammenfassung in J. M. Eder, Photochemie. 3. Aufl. Halle 1906, 123 ff.

---

## Elftes Kapitel:

### Mechanische Eigenschaften kolloider Systeme.

#### III. Weitere mechanische Eigenschaften.

##### § 40. Innere Reibung kolloider Systeme.

Der Widerstand, den kolloide Lösungen einer Bewegung ihrer Teile entgegensetzen, m. a. W. die innere Reibung dieser Systeme ist im Vergleich zu dieser Eigenschaft der Molekulardispersoide noch verhältnismäßig wenig untersucht worden. Obschon diese Eigenschaft zweifellos imstande ist, speziell bei Emulsoiden weitgehende Aufschlüsse über den „Zustand“ derselben zu geben, wie schon früher betont wurde (siehe § 32, c), so fehlen doch noch eingehendere und namentlich systematische Untersuchungen über die Änderung dieser Eigenschaft bei Variation der verschiedenen in Betracht kommenden Faktoren.

Bei summarischer Betrachtung der bisherigen Resultate über die innere Reibung von Dispersoiden überhaupt ergibt sich vielleicht als allgemeinste Tatsache die Abhängigkeit der inneren Reibung des gesamten Dispersoids von der Formart der dispersen Phase. Die Erhöhung der Viskosität des Dispersionsmittels durch Zerteilung einer dispersen Phase in demselben beträgt anscheinend um so mehr, je geringer die Viskosität der dispersen Phase selbst ist. Die Richtigkeit dieses zunächst paradox klingenden Satzes wird aus den folgenden Erörterungen hervorgehen. Allerdings soll darauf hingewiesen werden, daß die genannte Beziehung zwischen der Viskositätserhöhung des Dispersionsmittels und der Viskosität der dispersen Phase vielleicht nur eine indirekte Bedeutung besitzt, insofern als nicht der geringe Wert der inne-

ren Reibung der dispersen Phase sondern die Eigenschaften der verschiedenen Oberflächen (flüssig-fest, flüssig-flüssig und flüssig-gasförmig) für die Viskositätsverhältnisse eines Dispersoids in erster Linie verantwortlich sind.

Wie bei der allgemeinen Charakterisierung der Suspensoide und Emulsoide bereits hervorgehoben wurde (siehe § 21, b), ist die Erhöhung der inneren Reibung des Dispersionsmittels durch Zerteilung einer festen Phase in demselben meist sehr klein. Messungen der inneren Reibung derartiger Suspensionen und Suspensoide (Kolophonium-Suspension, kolloides Silber, Bredigsches Platinsol usw.) sind u. a. von J. Friedländer<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Sie ergaben kaum nachweisbare Erhöhungen der Viskosität des Dispersionsmittels. Auch einen meßbaren Einfluß des Dispersitätsgrades und der Konzentration hat J. Friedländer nicht nachweisen können. Da diese Versuche sich indessen nur innerhalb geringer Dispersitäts- und Konzentrationswerte bewegen, so läßt sich aus ihnen natürlich nicht der Schluß ziehen, daß diese beiden Faktoren in allen Fällen ohne Einfluß auf die Viskosität des Systems sein werden. Aus theoretischen Gründen läßt sich im Gegenteil bei sehr großer Dispersität der Teilchen eine Steigerung der inneren Reibung erwarten, und daß auch höhere Konzentrationen die innere Reibung von Suspensionen und Suspensoiden stark erhöhen können, lehrt das Verhalten von Schlämmen, d. h. von festen dispersen Phasen mit einer relativ kleinen Menge flüssigen Dispersionsmittels. So fand denn auch H. W. Woudstra<sup>2)</sup>, daß kolloide Silberlösungen in höheren Konzentrationen die Viskosität des Dispersionsmittels ganz merklich steigerten.

Im Gegensatz hierzu zeigen Systeme von der Zusammensetzung Fl + Fl (Emulsionen und Emulsoide) in der Regel eine recht beträchtliche Viskositätszunahme, bezogen auf die innere Reibung des reinen Dispersionsmittels, resp. beider nichtdispersen flüssigen Phasen. In der Tat kann, wie oben ausführlich

---

<sup>1)</sup> J. Friedländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 430 (1901).

<sup>2)</sup> H. W. Woudstra, Z. f. physik. Chem. 63, 5 (1908).



erörtert wurde (siehe § 22), eine große innere Reibung innerhalb des kolloiden Dispersitätsgebietes als Charakteristikum der Emulsoide angesehen werden. Offenbar gilt dies Kriterium indessen nicht für homogene Systeme (Glyzerin) und ebenfalls nicht ohne weiteres für molekulardisperse Systeme. Schon bei groben Emulsionen, z. B. bei solchen aus Gummiwasser + Rizinusöl, läßt sich, wie K. Beck<sup>1)</sup> fand, verglichen mit der Viskosität des Dispersionsmittels eine Zunahme der inneren Reibung bis zu 44% beobachten. Als wesentlich ergab sich hierbei, daß eine nennenswerte Erhöhung der inneren Reibung nur dann zu beobachten war, wenn die zweite disperse Phase außerordentlich fein zerteilt worden war. Dies spricht für eine Abhängigkeit der Viskosität eines Emulsoides von dem Dispersitätsgrade des Systems, derart, daß die innere Reibung zunimmt mit wachsender Zerteilung. Auch die bereits zitierten Untersuchungen von J. Friedländer, V. Rothmund sowie diejenigen von Eichwald<sup>2)</sup>, M. Bose<sup>3)</sup> u. a. an kritischen Flüssigkeitsgemischen können in diesem Zusammenhang angeführt werden. Allerdings liegen hier die Verhältnisse etwas komplizierter, so daß ein Hinweis auf diese verwandten Erscheinungen hier genügen muß.

Über den großen Einfluß der Konzentration auf die innere Reibung der Emulsoide ist bereits oben (§ 22, b, 2) das Nähere gesagt worden. Besonders charakteristisch ist es für diese Systeme, daß bei bestimmten Konzentrationen ein ganz außerordentlich steiler Anstieg der Viskosität stattfindet, so daß das Emulsoid einige der Eigenschaften fester Körper annimmt (siehe hierüber den nächsten Paragraphen). Man nennt dann derartige Systeme gelatiniert resp. bezeichnet sie als Gallerten. Daß dabei wirklich ein vollkommen stetiger Übergang der inneren Reibungswerte von denen für „flüssige“ Sy-

---

<sup>1)</sup> K. Beck, Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 409 (1907); daselbst auch die ältere Literatur.

<sup>2)</sup> Eichwald, Dissertation, Marburg 1905; zit. nach V. Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chem. 63, 80 (1908).

<sup>3)</sup> M. Bose, Physik. Zeitschr. 8, 347 (1907); Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 499 (1907); Physik. Zeitschr. 9, 169 (1908).

steme charakteristischen Größen bis zu denen „fester“ Körper vorhanden ist, zeigen die Messungen von P. von Schroeder<sup>1)</sup> u. a. — Ganz Entsprechendes gilt für den Einfluß der Temperatur auf die Viskosität der Emulsoide, wie ebenfalls schon oben besprochen wurde. Den außerordentlich kräftigen Einfluß derselben auf die Viskosität gröberer Emulsionen zeigen u. a. die Friedländerschen Untersuchungen an kritischen Flüssigkeitsgemischen sowie die Holdeschen Versuche mit Schmiermitteln. Bei Emulsoiden findet sich sogar eine Gelatinierungstemperatur, d. h. ein relativ sehr enges Temperaturgebiet, in dem die Werte der inneren Reibung ungemein stark ansteigen. (Auf die Einzelheiten dieses Gelatinierungsvorganges, der sich bei näherer Analyse als eine „Zustandsänderung“ erweist, wird in § 72ff. eingegangen werden. Dasselbst wird auch der Einfluß der sog. „thermischen Vorgeschichte“ auf die Viskosität von Emulsoiden erörtert werden.) — Sodann sei nochmals daran erinnert (siehe § 32, c), daß die innere Reibung emulsoider Lösungen sehr beträchtlich durch Zusätze geändert werden kann, wobei speziell Elektrolyte in Frage kommen. So fand z. B. P. von Schroeder (l. c.), daß die Viskosität von Gelatine-lösungen durch Zusatz von Sulfaten erhöht, von Chloriden, Nitraten, Säuren und Basen im allgemeinen verringert wurde. Der Konzentrationseinfluß dieser Zusätze war kompliziert, im wesentlichen jedoch identisch mit dem Konzentrationseinfluß derselben Stoffe auf die Quellungs- und Gelatinierungserscheinungen sowie auf den osmotischen Druck emulsoider Lösungen. Wie aus den genannten Zusammenhängen hervorgeht, handelt es sich bei dem Einfluß der Elektrolyte auf die Viskosität der Emulsoide wiederum um Zustandsänderungen, abgesehen vielleicht von gewissen sekundären chemischen (hydrolytischen) Wirkungen. Daß auch schon sehr geringe Elektrolytkonzentrationen (0,01—0,05 norm.) die Viskosität von Emulsoiden (Eiweißlösungen) weitgehend verändern können, wurde von Wo. Pauli und H. Handowsky<sup>2)</sup> gezeigt. Weitere Untersuchungen speziell

---

<sup>1)</sup> P. von Schroeder, Z. f. physik. Chem. 45, 75 (1903).

<sup>2)</sup> Wo. Pauli und H. Handowsky, Koll.-Zeitschr. 3, 2 (1908).

über die Viskosität von Emulsoiden sind von Fano, C. Rossi, O. Scarpa und anderen italienischen Forschern ausgeführt worden.<sup>1)</sup>

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch durch Zerteilung einer gasförmigen Phase in einem flüssigen Dispersionsmittel außerordentlich starke Erhöhungen der Viskosität derselben stattfinden können. Man denke an die mechanischen Eigenschaften der Schäume, welche ebenfalls vielfach an die Eigentümlichkeiten fester Körper erinnern. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß streng zweiphasige Systeme von der Zusammensetzung  $Fl+G$  bisher wohl nur selten zur Beobachtung gelangt sind, und daß die Stabilität der meisten Schäume eng mit den sog. Adsorptionserscheinungen gelöster Stoffe an Gasoberflächen (siehe § 82, c), die z. B. zur Bildung fester Häutchen führen, verknüpft ist. Immerhin ist aber zu erwähnen, daß derartige Adsorptionswirkungen in vielen Fällen vollkommen reversibel sind, sowie weiterhin, daß dabei ebenfalls die flüssige Natur der Häutchen durchaus gewahrt bleibt. So schmilzt Saponinschaum zu einer vollkommen gerinnselfreien, einheitlichen Flüssigkeit zusammen, und Eiweißlösungen (z. B. Hühnereiweiß) kann man bekanntlich von den in nativem Zustande in ihnen enthaltenen Fäden, Gerinnseln usw. dadurch reinigen, daß man dieselben zu einem möglichst feinen Schaume schlägt und in die Kälte stellt. Der größere Teil des Schaumes schmilzt dabei zu einer klaren, flockenfreien Lösung zusammen, ein Beweis für die flüssige Natur der Schaumwände. Die Herstellung und nähere Untersuchung von „kolloiden“ Schäumen, d. h. solchen von sehr großer Dispersität oder von sehr kleiner Bläschengröße wäre offenbar von großem Interesse für die allgemeine Kolloidchemie.<sup>2)</sup>

#### § 41. Mechanische Eigenschaften der Gallerten.

Dispersoide von der Zusammensetzung  $Fl+Fl$  und  $Fl+G$  besitzen namentlich dann, wenn die Konzentration der dis-

---

<sup>1)</sup> Siehe Arch. di Fisiologia 1, 2 usw. (1904 ff.).

<sup>2)</sup> Siehe einige Beobachtungen über sehr feine Schäume bei Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 333 (1907).



persen Phase eine große ist, vielfach Eigenschaften, die man sonst nur an festen Körpern wahrzunehmen gewohnt ist. Dies gilt sowohl für hochkonzentrierte Emulsoide, die unter geeigneten Konzentrations- und Temperaturbedingungen die sog. Gallertform angenommen, als auch für fein disperse Schäume, wie bereits im vorigen Paragraphen erwähnt wurde. Da zurzeit fast ausschließlich nur die mechanischen Eigenschaften der Gallerten näher untersucht wurden, kann einstweilen nur auf die mechanischen Eigentümlichkeiten dieser Systeme hingewiesen werden. Nebenbei bemerkt haben diese eigentümlichen mechanischen Eigenschaften der Gallerten früher (z. B. zur Zeit des berühmten Embryologen K. E. von Baer) dazu geführt, neben den drei bekannten Formarten noch einen vierten „Aggregatzustand“, den sog. „fest-weichen“ Zustand, zu unterscheiden.

*a) Formbeständigkeit.* Häufig besitzen Gallerten in weitgehendem Maße die Fähigkeit wie feste Körper die ihnen erteilte Gestalt beizubehalten. Man kann manche Gallerten, z. B. den Schirm der Quallen (Medusen), dessen Wassergehalt oft über 90% beträgt, mit dem Messer in scharfkantige Stücke schneiden, die lange Zeit ihre Form nicht ändern. Schärfer definiert können wir sagen, daß den Gallerten trotz ihrer flüssigflüssigen Zusammensetzung keine freie Oberflächenenergie erster Art, insbesondere keine positive Oberflächenspannung, die zu einer Zerstörung der Gestalt unter Ausbildung von Minimalflächen führen würde, zukommt. Von der Konzentration ist die Formbeständigkeit der Gallerten insofern abhängig, als die Ähnlichkeit mit dem Verhalten fester Körper zunimmt mit steigender Konzentration. Dies Verhalten wird u. a. durch die „Schrumpfsformen“ der Gelatine und anderer Gallerten demonstriert, wie sie z. B. beim Eintrocknen von Gelatinewürfeln oder bei Behandlung derselben mit wasserentziehenden Mitteln auftreten (O. Bütschli<sup>1)</sup>, Wo. Pauli<sup>2)</sup>). Je nach den

---

<sup>1)</sup> O. Bütschli, Abh. d. Königl. Ak. d. Wiss. Göttingen, 1894/95, 40.

<sup>2)</sup> Wo. Pauli, Pflügers Arch. f. Physiol. 71, 1 (1898).

Versuchsbedingungen werden die Seitenflächen der Würfel nach innen oder nach außen ausgebaucht, während die am schnellsten trocknenden und daher stets konzentriersten Ränder der Würfel ihre Gestalt relativ lange beibehalten. Auch die Temperatur beeinflusst die Formbeständigkeit der Gallerten, und nach dem Vorgange von C. C. von der Heide<sup>1)</sup> kann der Verlust der Formbeständigkeit bei höherer Temperatur resp. das Auftreten freier positiver Oberflächenspannung als Maß für den „Verflüssigungspunkt“ der betreffenden Gallerte angesehen werden. Die Bestimmung dieses Punktes geht dabei in der Weise vor sich, daß man die Temperatur bestimmt, bei der Stückchen oder Scheibchen der Gallerte, die in einem Medium von gleicher Dichte (z. B. in einem Gemisch von Petroleum und Chloroform) schweben, Kugelform annehmen.

*b) Formelastizität.* In engstem Zusammenhang mit der Formbeständigkeit steht die Fähigkeit der Gallerten, bei Gestaltänderungen (nicht Volumänderungen) die ursprüngliche Gestalt wieder anzunehmen. Diese große Formelastizität ist zweifellos eins der charakteristischsten Merkmale der Emulsoide. So ist der elastischste aller uns bekannten Stoffe, der Kautschuk, ein derartiges typisches hochkonzentriertes Emulsoid. Die „Verschiebungselastizität“ emulsoider Systeme läßt sich weiterhin auch bei verdünnten Lösungen z. B. bei Gelatinelösungen beobachten, wie aus den Untersuchungen von A. O. Rankine<sup>2)</sup>, C. Rohloff und Shinjo<sup>3)</sup>, R. Reiger<sup>4)</sup> u. a. hervorgeht. Selbst bei einem Gehalt von 0,18% Gelatine läßt sich nach der von diesen Autoren angewandten Methode das Vorhandensein von Verschiebungselastizität nachweisen. Schließlich sei noch die außerordentlich interessante Tatsache erwähnt, daß auch „homogene“ Flüssigkeiten wie Glyzerin, ferner Betol + 1,5% Rohrzucker usw. nach den ingenösen Untersuchungen von L. Lauer

---

<sup>1)</sup> C. C. von der Heide, Gelatinöse Lösungen und Verflüssigungspunkt der Nährgelatine. Diss. München 1897; auch Arch. f. Hygiene 31, 82 (1897).

<sup>2)</sup> A. O. Rankine, Philos. Mag. 1906, 64.

<sup>3)</sup> C. Rohloff und Shinjo, Physik. Zeitschr. 8, 442 (1907).

<sup>4)</sup> R. Reiger, Physik. Z. 1907, 16.

und G. Tammann<sup>1)</sup> eine allerdings nur geringe Verschiebungselastizität bei schneller Formänderung aufweisen.

Die Elastizitätsverhältnisse der Gallerten werden stark beeinflusst von dem Alter, der thermischen Vorgeschichte und von Zusätzen zu den betreffenden emulsoiden Systemen. Die Elastizität einer frisch etwa durch Abkühlen hergestellten Gelatinelösung nimmt zu mit der Zeit und erreicht erst nach Stunden oder Tagen asymptotisch ein Maximum. Längeres Erhitzen z. B. von Gelatinelösungen vermindert ihre Elastizität. Die für dieses Verhalten verantwortlichen Vorgänge bestehen nach den Untersuchungen von P. von Schroeder (l. c.) zweifellos in chemischen (hydrolytischen) Reaktionen, die durch höhere Temperatur begünstigt werden und physikalische Änderungen (Zustandsänderungen) zur Folge haben. Wie fernerhin W. Leick<sup>2)</sup> fand, wird die Elastizität von Gelatinegallerten deutlich herabgesetzt durch Zusatz von Salzen, namentlich von Chloriden, stark erhöht jedoch durch Zusatz von Rohrzucker, Glyzerin usw. Offenbar handelt es sich in allen hier genannten Fällen um Zustandsänderungen dieser Systeme (siehe hierzu § 72).

### *c) Diffusionserscheinungen in Gallerten.*

1. Diffusion von Molekulardispersoiden in Gallerten. Die wichtigsten und interessantesten mechanischen Eigentümlichkeiten der Gallerten zeigen sich bei der Untersuchung von Diffusionsvorgängen sowohl innerhalb dieser Systeme als auch in Gallerten hinein. Die Diffusion der Kristalloide erfolgt in Gallerten von geringer Konzentration fast in identischer Weise und mit gleicher Geschwindigkeit wie in dem reinen „Quellungsmittel“ der Gallerte. Da in der Regel nur verdünnte Gallerten zur Anstellung von Diffusionsversuchen benutzt wurden, kamen die älteren Autoren wie Th. Graham, Voigtländer u. a. zu dem Schluß, daß in Gallerten überhaupt keine

---

<sup>1)</sup> L. Lauer und G. Tammann, Z. f. physik. Chem. 58, 141 (1908).

<sup>2)</sup> W. Leick, Drudes Ann. d. Physik 14, 139 (1904); daselbst auch weitere Literatur über die Elastizität von Emulsionskolloiden.



Änderung der Diffusionsvorgänge stattfindet. Diese, in der Folge als irrtümlich befundene Anschauung findet sich noch heute in manchen Lehrbüchern wiedergegeben. Indessen fanden schon Reveil (1865), Stefan (1878), Woodcock (1882), H. de Vries (1884), Chabry (1888) u. a.<sup>1)</sup> ein entgegengesetztes Verhalten, insofern, als sie in Gallerten und namentlich in solchen von höherer Konzentration eine deutliche Verlangsamung feststellten. In neuerer Zeit hat sich nun durch die Arbeiten von E. W. Reid<sup>2)</sup>, Whetham<sup>3)</sup>, Calugareanu und V. Henri<sup>4)</sup>, P. Nell<sup>5)</sup>, H. W. Morse und Pierce<sup>6)</sup>, Buscalioni und Purgotti<sup>7)</sup>, St. Leduc<sup>8)</sup>, G. Bruni und Vanzetti<sup>9)</sup>, K. Meyer<sup>10)</sup>, H. Bechhold und J. Ziegler<sup>11)</sup>, Yegounow<sup>12)</sup>, Stoffel<sup>13)</sup> u. a. m. gezeigt, daß in der Tat die Diffusionsgeschwindigkeit molekular- und iondisperser Systeme beträchtlich abhängig ist von der Konzentration der Gallerten und bei sehr konzentrierten Systemen auf einen Bruchteil der freien Bewegungsgröße sinken kann. Nach R. Nell und K. Meyer ist dieser hemmende Einfluß weiterhin spezifisch für verschiedene Salze, so daß keineswegs die Dif-

---

<sup>1)</sup> Siehe die erschöpfende Literaturzusammenstellung in H. Zanger, Über Membranen und Membranfunktionen, Ergebnisse d. Physiolog. 7, 99 (1908).

<sup>2)</sup> E. W. Reid, Journ. of Physiol. 11, 312 (1890).

<sup>3)</sup> Whetham, Phil. Trans. A. 186, 507 (1895).

<sup>4)</sup> Calugareanu und V. Henri, Compt. rend. d. l. Soc. d. Biologie 53, 579 (1901).

<sup>5)</sup> P. Nell, Drudes Ann. d. Physik 18, 323 (1905).

<sup>6)</sup> H. Morse und Pierce, Z. f. physik. Chem. 45, 589 (1903).

<sup>7)</sup> Buscalioni und Purgotti, Atti del Ist. bot. Pavia N. S. 11 (1905).

<sup>8)</sup> St. Leduc, Compt. rend. 132, 1500 (1906).

<sup>9)</sup> Bruni und Vanzetti, Rend. Acad. Lincei (5) 15, 705 (1906); Gazz. chim. 37, 396 (1907).

<sup>10)</sup> K. Meyer, Hofmeisters Beitr. z. Physiol. 7, 393 (1906).

<sup>11)</sup> H. Bechhold und J. Ziegler, Drudes Ann. d. Physik 20, 900 (1906); Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 105 (1906).

<sup>12)</sup> Yegonnow, Compt. rend. 143, 882, 1272 (1906).

<sup>13)</sup> Stoffel, Diffusionsverschiebungen in Kolloiden, Diss. Zürich (1908).

fusion aller gleich stark gehemmt wird. Calugareanu und V. Henri zeigten sodann, daß das Alter und die thermische Vorgeschichte einer Gelatinegallerte die Diffusionsgeschwindigkeit von Farbstoffen wesentlich beeinflußt. Eine noch in Erstarrung begriffene oder mehrmals erhitzte Gallerte (siehe § 41, b und § 72) leistet einen viel geringeren Widerstand als eine ältere, längere Zeit unter ihrem Erstarrungspunkt gehaltene Gallerte. Weiterhin wurde noch von Stoffel die interessante Tatsache gefunden, daß auch die Abkühlungsgeschwindigkeit einer erstarrenden Gelatinelösung die Diffusionsvorgänge insofern verändert, als die Durchlässigkeit der Gallerten bei plötzlicher Abkühlung eine größere ist als bei allmählicher Erstarrung. Auch gleichzeitig in der Gallerte enthaltene Stoffe beeinflussen nach H. Bechhold und J. Ziegler die Diffusionsgeschwindigkeit eines bestimmten Molekulardispersoides. So wird die Durchlässigkeit von Gelatine- und Agargallerten für Farbstoffe und Elektrolyte durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Traubenzucker, Glyzerin und Alkohol vermindert, durch Harnstoff deutlich, durch  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaJ}$  in weniger ausgesprochenem Maße vermehrt.

Zusammenfassend kann man über die Wirkungen der genannten Faktoren (Konzentration, Alter, thermische Vorgeschichte einschließlich Erstarrungsgeschwindigkeit, Einfluß von Zusätzen usw.) auf die Diffusionsvorgänge und speziell -geschwindigkeiten von Molekular- und Iondispersoiden in Gallerten sagen, daß sie erst sekundär auf Grund von Zustandsänderungen innerhalb der Gallerte zustande kommen. In manchem der genannten Fälle ergibt schon eine mikroskopische Untersuchung der Gallerten, z. B. im Augenblick des Erstarrens, die Richtigkeit dieses Schlusses. So zeigt sich (siehe § 73), daß verdünnte Gallerten eine ganz andere „Mikrostruktur“ besitzen als konzentrierte, sowie daß ein Gleiches für verschieden schnell abgekühlte Gallerten gilt. Daß auch Zusätze die Durchlässigkeit von Gallerten dadurch ändern, daß sie zunächst den Dispersitätsgrad, die räumliche Verteilung usw. des betreffenden Emulsoides beeinflussen, geht schon aus den entsprechenden bereits geschilderten Wirkungen auf den os-

motischen Druck, die innere Reibung usw. hervor. Ausführlicher wird auf diese Zustandsänderungen in Gallerten später eingegangen werden (siehe § 73).

2. Diffusion von Kolloiden in Gallerten. Soweit Kolloide überhaupt eine meßbare Diffusionsgeschwindigkeit zeigen, dringen sie ebenfalls wie Molekulardispersoide in Gallerten ein. So sind z. T. die in Tab. 7 angeführten Diffusionsgeschwindigkeiten kolloider Stoffe auf Grund von Diffusionsversuchen in verdünnten Gallerten bestimmt worden. Nähere Untersuchungen über die Diffusion von Kolloiden speziell in Gallerten hinein führten aus Schumacher<sup>1)</sup>, Dubrunfaut<sup>2)</sup>, Béchamp<sup>3)</sup>, Zott<sup>4)</sup>, Fernbach<sup>5)</sup>, W. Meyer<sup>6)</sup>, K. Spiro<sup>7)</sup>, Pantanelli<sup>8)</sup>, Dauwe<sup>9)</sup>, J. A. Craw<sup>10)</sup>, H. Bechhold und J. Ziegler<sup>11)</sup>, Vandeveld<sup>12)</sup>, V. Henri und H. Gompel<sup>13)</sup> usw. Insbesondere scheinen Fermente weitgehend imstande zu sein in Emulsoide einzudringen, doch fand z. B. Eykmann<sup>14)</sup> und K. Spiro, daß auch gewöhnliche Eiweißstoffe und Agarlösungen in Leimgallerten hineinwanderten, und V. Henri und H. Gompel stellten fest, daß auch Suspensoide wie kolloides

---

<sup>1)</sup> Schumacher, Poggend. Ann. 110, 337 (1860).

<sup>2)</sup> Dubrunfaut, Compt. rend. 63, 838, 994 (1860).

<sup>3)</sup> Béchamp, Compt. rend. 88, 866 (1879).

<sup>4)</sup> Zott, Wiedemanns Ann. d. Physik 27, 229 (1886); daselbst ältere Literatur.

<sup>5)</sup> Fernbach, Ann. Inst. Pasteur 4, 672 (1890).

<sup>6)</sup> W. Meyer, Z. Kenntnis einiger anorgan. Kolloidsubstanz. Diss. Halberstadt 1897.

<sup>7)</sup> K. Spiro, Über physik. und physiol. Selektion, Habil.-Schrift. Straßburg (1897); Hofmeisters Beiträge 4, 315 (1903); *ibid.* 6, 68 (1904).

<sup>8)</sup> Pantanelli, Ann. di Botan. 3, 113 (1905).

<sup>9)</sup> Dauwe, Hofmeisters Beitr. 6, 426 (1905).

<sup>10)</sup> J. A. Craw, Z. f. physik. Chem. 52, 569 (1905).

<sup>11)</sup> H. Bechhold und J. Ziegler, Z. f. physik. Chem. 56, 105 (1906).

<sup>12)</sup> Vandeveld, Biochem. Zeitschr. 1, 408 (1906).

<sup>13)</sup> V. Henri und H. Gompel, Compt. rend. d. l. Soc. Biologie 61, 362 (1906).

<sup>14)</sup> Eykmann, Zentralblatt f. Bakteriologie 29, 841 (1907).



Silber mit ganz beträchtlicher Geschwindigkeit durch die emulsoiden Membranen und Gewebe tierischer Organismen hindurchdringen.

§ 42. Niederschlagsbildungen, Übersättigungserscheinungen, Liesegangsche Schichtungen und Pringsheimsche Membranen in Gallerten.

Läßt man chemische Reaktionen in Flüssigkeiten, die zu festen Niederschlägen führen, in Gallerten vor sich gehen, so treten nach den Untersuchungen von R. E. Liesegang<sup>1)</sup>, Wilh. Ostwald<sup>2)</sup>, Lobry de Bruyn<sup>3)</sup>, H. W. Morse und G. W. Pierce<sup>4)</sup>, J. Hausmann<sup>5)</sup>, H. Bechhold, H. Bechhold und J. Ziegler<sup>6)</sup>, H. Schade<sup>7)</sup> u. a. eine ganze Reihe merkwürdiger Erscheinungen auf. Zunächst verhindert die Gegenwart des Emulsoids die Entstehung von Niederschlägen geringerer Dispersität, also z. B. das Auftreten deutlich kristallinischer Reaktionsprodukte. Vielmehr entstehen in der Regel kolloide Niederschläge, so daß die Ausführung von Reaktionen in Gallerten eine weit anwendbare Herstellungsmethode kolloider Lösungen ist (siehe ausführlicher § 59 u. S. 319). Der nähere Mechanismus dieser „Schutzwirkung“ emulsoider Kolloide besteht nach den Unter-

---

<sup>1)</sup> R. E. Liesegang, Naturw. Wochenschrift 11, 353 (1896); Über chemische Reaktionen und Gallerten, Düsseldorf 1898; Z. f. anorg. Chem. 48, 364 (1906); Drudes Ann. d. Physik 19, (1906); Z. f. physik. Chem. 58, 541 (1907); ibidem 59, 444 (1907); Über die Schichtungen bei Diffusionen, Düsseldorf (1907); Koll.-Zeitschr. 1, 364 (1907). Photogr. Korrespondenz Nr. 559 (1907); Über die scheinbare Reaktionsverzögerung durch Gelatine, Düsseldorf (1907); Koll.-Zeitschr. 2, 70 (1907); ibidem 307 (1908).

<sup>2)</sup> Wilh. Ostwald, Z. f. physik. Chem. 23, 365 (1897).

<sup>3)</sup> Lobry de Bruyn, Verh. Kon. Ak. Wetensch. Amsterdam Juni 1898; Rec. Trav. chim. Pays.-Bas. 19, 236 (1900); Ber. d. D. chem. Ges. 35, 3079 (1902).

<sup>4)</sup> H. W. Morse und G. W. Pierce, Z. f. physik. Chem. 45, 589 (1903).

<sup>5)</sup> J. Hausmann, Z. f. anorg. Chem. 40, 110 (1904).

<sup>6)</sup> H. Bechhold, Z. f. physik. Chem. 52, 185 (1905); H. Bechhold und J. Ziegler, Drudes Ann. d. Physik 20, 900 (1906).

<sup>7)</sup> H. Schade, Koll.-Zeitschr. 4, 175 ff. (1909).

suchungen namentlich von H. Bechhold und L. Michaelis und Pinkussohn<sup>1)</sup> mit großer Wahrscheinlichkeit darin, daß das „Schuttkolloid“ die sich ausscheidenden Partikelchen des Niederschlags sofort mit einer dünnen Hülle umgibt, und dadurch ein Verschmelzen der ausgeschiedenen Partikelchen zu größeren Aggregaten, z. B. zu Kristallen, verhindert. Die Bedingungen für diese „Kolloidumhüllung“ können offenbar dieselben Faktoren sein, welche die Ausbreitung einer Flüssigkeit zwischen zwei Phasen hervorrufen. Und zwar müßte in diesem Falle die Summe der positiven Oberflächenspannungen zwischen Partikel und Dispersionsmittel plus der zwischen den dispersen Tröpfchen des Schutzkolloids und dem Dispersionsmittel größer sein als die Oberflächenspannung zwischen Partikel und Tröpfchen. Eine andere Möglichkeit wäre die, daß durch energische Adsorption der emulsoiden Phase durch die festen sich ausscheidenden Partikel der genannte Effekt zustande kommt (Näheres über die Adsorption von Kolloiden siehe § 82). Erwähnt sei noch, daß nicht nur Gallerten, also hochkonzentrierte Emulsoide, die geschilderten Wirkungen haben, sondern daß bereits Spuren von Emulsoiden derartige Schutzwirkungen haben können. (Ausführlicher wird diese Frage in § 59 behandelt werden.)

Führt man chemische Reaktionen in Gallerten auf die Weise aus, daß man die eine Reaktionskomponente in der Gallerte gleichmäßig auflöst, die andere Reaktionskomponente dagegen in irgendeiner Form in das Emulsoid hineindiffundieren läßt, so findet die Niederschlagsbildung nicht gleichmäßig innerhalb des von beiden Komponenten eingenommenen Raumes statt. Es entstehen vielmehr oft außerordentlich regelmäßige Schichtungen, abwechselnd aus von Niederschlägen, erfüllten und niederschlagsfreien Zonen, die konzentrisch zu den Diffusionszentren angeordnet sind (R. E. Liesegang, J. Hausmann, H. W. Morse und G. W. Pierce, H. Bechhold usw.). Die von Wilh. Ostwald gegebene Theorie dieser Erscheinungen besagt, daß sich zunächst eine übersättigte mole-

---

<sup>1)</sup> L. Michaelis und Pinkussohn, Bioch. Z. 2, 251 (1906).

kulardisperse Lösung des Reaktionsproduktes bildet, deren Konzentration naturgemäß mit dem Fortschreiten des Diffusionsvorganges und entsprechend der Reaktion ständig vermehrt wird. Bei einer je nach der Konzentration und der Diffusionsgeschwindigkeit der Komponenten verschiedenen Konzentration des Reaktionsproduktes wird eine weitere Übersättigung nicht mehr möglich sein, und somit das zunächst molekulardisperse Reaktionsprodukt in gröberer disperser Form ausfallen. Die niederschlagsfreien Zonen sind gemäß dieser Anschauung frei von der ersten diffus in der Gallerte gelösten Reaktionskomponente und enthalten nur noch den diffundierenden zweiten Stoff. Durch Wiederholung derartiger Übersättigungszustände und Ausfällungen in kritischen Konzentrationen des Reaktionsproduktes bei der weiteren Diffusion der hinzugesetzten Komponente entstehen die geschilderten Schichtungen. Auf Grund dieser Theorie haben sodann H. W. Morse und G. W. Pierce auch einen mathematischen Ausdruck für die Abhängigkeit der Abstände der einzelnen Schichten von der Diffusionsgeschwindigkeit der hinzugesetzten Reaktionskomponente abgeleitet und mit der Erfahrung im Einklang gefunden.

Läßt man schließlich beide Reaktionskomponenten in einer Gallerte aufeinander zu diffundieren, so erfolgt die Niederschlagsbildung an der Stelle, in der sich die beiden Reaktionskomponenten begegnen, und zwar wie N. Pringsheim<sup>1)</sup> fand, in Form einer Membran. Diese Art der Membranbildung ist offenbar von großer Wichtigkeit für die Theorie der biologischen Membranbildung, da sich im Organismus die meisten chemischen Reaktionen innerhalb eines emulsoiden Mediums abspielen (siehe die zit. eingehende Arbeit von H. Zangger)<sup>2)</sup>. Für das

---

<sup>1)</sup> N. Pringsheim, Jahrb. f. wiss. Bot. 28, 1 (1895); Z. f. physik. Chem. 17, 473 (1895).

<sup>2)</sup> Erwähnt sei, daß unter Umständen auch in molekulardispersen Systemen bei Berührung von zwei Reaktionskomponenten Membranen entstehen können, die sich bei mikroskopischer Untersuchung (O. Bütschli, G. Quincke) von emulsoider Natur erweisen. Derartige Membranen z. B. die als Reaktionsprodukte von Kupfersulfat und Ferrozyankalium entstandenen Häutchen wurden bekanntlich schon



Wachstum dieser Membran gilt nun das interessante Gesetz, daß die Reaktionskomponente von größerer molekularer Konzentration und entsprechend höherem osmotischen Drucke die Wachstumsrichtung bestimmt, insofern als die Membran sich in der Richtung des geringeren osmotischen Druckes verdickt (N. Pringsheim, H. Bechhold und J. Ziegler). Besitzen die beiden diffundierenden Reaktionskomponenten gleiche molekulare Konzentrationen, so wird speziell nach den Untersuchungen der letztgenannten Autoren die Membran sehr bald undurchlässig für beide Komponenten, so daß ein weiteres Wachstum überhaupt nicht mehr erfolgt. Obgleich die Theorie dieser sowie auch der übrigen Erscheinungen, die bei gleichzeitigem Vorhandensein von chemischen Reaktionen und Diffusionsvorgängen in Gallerten auftreten, noch keineswegs in allen Punkten geklärt ist, spielt zweifellos der von H. Bechhold herangezogene Vorgang der „Kolloidumhüllung“ in ihr eine wichtige, wenn nicht ausschlaggebende Rolle.

#### § 43. Oberflächenspannungen kolloider Lösungen.

Ein räumlich abgeschlossenes zunächst zweiphasiges Dispersoid besitzt eine ganze Reihe von Oberflächen. Die wichtigste ist die zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel. Es kommt hinzu die Oberfläche zwischen dem gesamten Dispersoid und seiner Umgebung, wobei in den meisten Fällen eine Fläche zwischen dem Dispersoid und seinem Dampf sowie eine zweite zwischen dem Dispersoid und der festen Gefäßwand zu unterscheiden ist. Erinnern wir uns, daß in jeder Oberfläche zwei Oberflächenenergien ihren Sitz haben können, so wären an einem Dispersoid in der Regel sechs verschiedene Oberflächenspannungen zu unterscheiden. Berücksichtigt man noch den Fall, daß die dispersen Teilchen sowohl mit der Gasoberfläche als auch mit der Gefäßwand in Berührung kommen

---

von M. Traube (1864) beobachtet und untersucht. Die Literatur über diese Membranen findet sich vollständig gesammelt in H. Zangger, *Ergebn. d. Physiol.* 7, 99 (1908).

können, wie dies z. B. bei den Adsorptionserscheinungen in dreiphasigen Systemen tatsächlich der Fall ist (siehe § 82), so erhöht sich die Zahl der bei einem Dispersoid in Betracht zu ziehenden Oberflächenspannungen auf zehn, bei einem dreiphasigen Dispersoid gar auf achtzehn. Man kann nicht von vornherein sagen, daß diese oder jene Oberflächenspannung für die Charakteristik eines Dispersoids oder eines Kolloids belanglos ist; so bestimmt z. B. die expansive Oberflächenspannung zwischen Dispersionsmittel und Gefäßwand die sog. Benetzbarkeit derselben, die positiven und wahrscheinlich auch negativen Oberflächenspannungen zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel die oben besprochenen Erscheinungen der „Kolloidumhüllung“, und weitere Gruppen von Oberflächenspannungen sind, wie im IV. Teile dieses Buches auseinandergesetzt werden wird, für die Vorgänge der Koagulation, dreiphasigen Adsorption usw. verantwortlich. Wohl aber können wir sagen, daß zurzeit nur sehr wenige dieser Spannungen ihrem Sinne und ihrer Größe nach bekannt sind, so daß quantitative Messungen eigentlich nur für eine einzige Oberflächenspannung, nämlich für die positive Spannung in der Grenzfläche zwischen Dispersoid und seinem Dampf, vorliegen.

Für diese Oberflächenspannung hat sich nach den Untersuchungen von Rayleigh<sup>1)</sup>, A. Pockels<sup>2)</sup>, W. Ramsden<sup>3)</sup>, G. Quincke<sup>4)</sup>, L. Zlobicki<sup>5)</sup>, W. Frei<sup>6)</sup>, G. Buglia<sup>7)</sup> usw. ergeben, daß sie sowohl höher als auch geringer als die Ober-

---

<sup>1)</sup> Rayleigh, Proc. roy. soc. 47, 281, 364 (1890).

<sup>2)</sup> A. Pockels, Nature 46, 418 (1892); Drudes Ann. d. Physik 8, 364 (1902).

<sup>3)</sup> W. Ramsden, Engelmanns Arch. f. Anat. und Physiol. Abt. f. Physiol. 517, 1894; Z. f. physik. Chem. 47, 341 (1902); Proc. roy. soc. 72, 156 (1904).

<sup>4)</sup> G. Quincke, Ber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 38, 493, 858 (1901); Drudes Ann. d. Physik 7, 631 (1901); ibidem 9, 969 (1902); ibidem 10, 507 (1903); ibidem 11 (1904) usw.

<sup>5)</sup> L. Zlobicki, Bull. Acad. Sc. Cracovie Juli 1906, 488.

<sup>6)</sup> W. Frei, Zur Theorie der Hämolyse, Diss. Zürich 1907; Transvaal Medic. Journ. August 1908.

<sup>7)</sup> G. Buglia, Biochem. Z. 11, 311 (1908).

flächenspannung des reinen Dispersionsmittels sein kann. Der häufigere Fall besteht in einer Erniedrigung der Spannung.

Erhöht wird die Oberflächenspannung des Wassers z. B. durch Gummiarabikum, Stärke und Pflaumengummi, erniedrigt durch Gelatine, Tischlerleim, Hühnereiweiß, Dextrin, Kirschen- und Weichselkirschengummi und vor allen besonders stark durch Fette, Fettsäuren, Seifen, Harze, Gerbsäuren usw. Folgende Tabelle gibt zwei Beispiele für dies verschiedene Verhalten:

Tab. 9.

Oberflächenspannungen kolloider Lösungen  
(nach Zlobicki).

2,0 g Gelatine in 100 ccm Lösung			2,0g Gummi arab. in 100 cm Lösung		
$t^{\circ}$	Oberflächenspannung in mg/mm		$t^{\circ}$	Oberflächenspannung in mg/mm	
	Lösung	Wasser		Lösung	Wasser
0,0	6,62	7,69	0,0	8,66	7,69
11,3	6,21	7,52	6,6	8,47	7,59
17,0	5,98	7,43	17,0	8,16	7,43
24,5	5,70	7,32	24,0	9,75	7,33

Sowohl die Erhöhung als auch die Erniedrigung der Oberflächenspannung nimmt zu mit steigender Konzentration des Kolloids. Im besonderen ist es bekannt, daß außerordentlich geringe Spuren von Fettsäuren, Seifen usw. starke Erniedrigungen der Oberflächenspannung des reinen Wassers hervorrufen können. Mit steigender Temperatur sinkt wie bei allen Flüssigkeiten auch die Oberflächenspannung kolloider Lösungen, indessen, wie aus obiger Tabelle hervorgeht, bedeutend stärker als die Spannung des reinen Dispersionsmittels.

Von besonderer Wichtigkeit für die Veränderung der Oberflächenspannung des reinen Dispersionsmittels erscheint die Formart der dispersen Phase. Dies geht daraus hervor, daß die oben angeführten Beispiele sich nur auf Emulsoide beziehen. In der Tat hat sich ergeben, daß grobe Suspensionen und Sus-



pensoide die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels fast unverändert lassen. Diese interessante Tatsache ist schon oben (siehe § 21, b) als ein Unterscheidungsmerkmal zwischen Suspensoiden und Emulsoiden angeführt worden. So stellten z. B. H. Freundlich und W. Neumann<sup>1)</sup> fest, daß verschiedene wässrige Farbstofflösungen entweder die Oberflächenspannung des reinen Wassers verringerten oder unverändert ließen, schäumten oder nicht schäumten usw. Von Zlobicki (l. c.) wurden weiterhin grobe wässrige Suspensionen von Schmirgelpulver, Mastix und Gummigutt sowie Gold-, Silber- und Platinsuspensioide untersucht, mit dem Resultate, daß diese Dispersoide dieselbe Oberflächenspannung wie das reine Dispersionsmittel hatten. Auch der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung dieser Systeme war der gleiche wie der des reinen Dispersionsmittels. — Wie bereits in § 23 erwähnt wurde und in § 69 noch ausführlicher behandelt werden wird, kann sich sowohl der Dispersitätsgrad als auch die Formart einer dispersen Phase mit der chemischen Zusammensetzung des Dispersionsmittels ändern. Dementsprechend fanden nun auch H. Freundlich und W. Neumann bei alkoholischen, d. h. sehr wahrscheinlich suspensoiden Lösungen von Farbstoffen keine Verringerung, sondern eher sogar eine geringe Erhöhung der Oberflächenspannung des reinen Dispersionsmittels.

Wie aus den entsprechenden Einflüssen auf die innere Reibung, den osmotischen Druck usw. zu erwarten ist, wird auch die Oberflächenspannung der Emulsoide durch Zusätze anderer disperser Stoffe verändert. So steigt z. B. die Oberflächenspannung neutraler Gelatinelösungen und neutralen Blutserums durch Zusatz geringer OH'-Mengen und fällt durch Zusatz von H'-Ion (G. Buglia, W. Frei). Nach den Untersuchungen des zuletzt genannten Forschers vermehren die Anionen  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_3$  die Oberflächenspannung neutraler Gelatinelösungen in genau derselben, die Kationen Na, K, Mg, Ca beinahe in derselben Reihenfolge, in welcher sie die Oberflächenspannung des reinen Wassers vermehren. In interessanter Weise kehrt sich

---

<sup>1)</sup> H. Freundlich und W. Neumann, Koll.-Zeitschr. 3, 80 (1908).

die Reihenfolge der Anionen um, je nach saurer oder alkalischer Reaktion der Gelatine. —

Schließlich sei noch an dieser Stelle auf einen wichtigen Faktor hingewiesen, der schon bei der Messung der Oberflächenspannungen molekulardisperser Systeme zu berücksichtigen ist, und der bei kolloiden Systemen eine noch viel größere Rolle spielt. Von Willard Gibbs ist ein wichtiges Theorem abgeleitet und von anderen Forschern in der Folge wenigstens qualitativ bestätigt worden, welches besagt, daß Stoffe, die die Oberflächenspannung des reinen Dispersionsmittels gegen irgendeine andere Phase erniedrigen, die Tendenz haben werden, sich in der betreffenden Oberfläche zu konzentrieren (siehe § 84). Naturgemäß wird durch diese Konzentrationserhöhung die Oberflächenspannung mit der Zeit immer niedrigere Werte erreichen und unter Umständen beträchtlich verschieden von derjenigen Spannung sein, die in der betreffenden Fläche unmittelbar nach ihrer Bildung vorhanden ist. Man nennt diese letztere Oberflächenspannung, die also nur an frischen resp. ständig erneuten Oberflächen gemessen werden kann, die dynamische und die nach einiger Zeit vorhandene, die statische Oberflächenspannung. Die Unterscheidung dieser beiden Oberflächenspannungen ist für kolloide Lösungen darum von besonderer Wichtigkeit, weil, wie oben erwähnt, schon außerordentlich geringe Mengen mancher kolloider Stoffe beträchtliche Verringerungen der Oberflächenspannung des reinen Dispersionsmittels hervorrufen können und dementsprechend gerade bei Kolloiden die Unterschiede zwischen dynamischer und statischer Oberflächenspannung besonders groß sein werden.

## Zwölftes Kapitel:

### Optische Eigenschaften kolloider Systeme.

#### § 44. Optische Heterogenität.

Die mikroskopische Feststellung der Heterogenität kolloider Lösungen ist, wie bereits in § 31, b erörtert wurde, darum nicht möglich, weil die für kolloide Systeme typische Teilchengröße unterhalb der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegt. Indessen ergeben sich schon bei makroskopischer Betrachtung optische Eigentümlichkeiten, welche nur auf Grund einer vollkommenen Heterogenität kolloider Systeme ihre Erklärung finden können. Diese makroskopischen optischen Eigentümlichkeiten kolloider Lösungen sind im wesentlichen die folgenden:

*a) Trübung und scheinbare Fluoreszenz (Opaleszenz).* Wie von M. Faraday<sup>1)</sup>, H. Picton und S. E. Linder<sup>2)</sup>, G. Bredig<sup>3)</sup>, K. Stoeckl und L. Vanino<sup>4)</sup> u. a. festgestellt wurde, erscheinen die meisten Suspensoide ebenso wie die groben Suspensionen bei Aufsicht trüb, namentlich wenn das System von Licht größerer Intensität getroffen wird. In der Tat hat das Vorhandensein dieser Trübung z. B. in Goldhydrosolen schon M. Faraday zur Auffassung dieser Systeme als Suspensoide geführt. Auch Emulsoide verhalten sich im wesentlichen gleichartig, und es läßt sich z. B. kaum eine Eiweißlösung herstellen, welche nicht wenigstens in größeren Schichten, z. B. auf gedruckte Schrift wie ein Schleier wirkt. Des-

---

<sup>1)</sup> M. Faraday, Philos. Mag. (4) 14, 401, 512 (1857).

<sup>2)</sup> H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 67, 63 (1895).

<sup>3)</sup> G. Bredig, Z. f. angew. Chem. 1898, 951.

<sup>4)</sup> K. Stoeckl und L. Vanino, Z. f. physik. Chem. 30, 98 (1899).



gleichen zeigen auch gröbere Emulsionen in hohem Maße Trübungserscheinungen, wie aus den bereits mehrfach zitierten Untersuchungen von J. Friedländer, V. Rothmund u. a. über die optischen Eigenschaften der kritischen Flüssigkeitsgemische hervorgeht. Während diese Trübungen gröberer Dispersionen relativ eingehend untersucht worden sind, steht ein näheres Studium der Trübungen kolloider Systeme noch aus. Allgemein kann man zunächst nur mit R. Zsigmondy<sup>1)</sup> vermuten, daß die Stärke der Trübung zunehmen wird mit der Größe des Unterschiedes der Brechungskoeffizienten sowie der „Zerstreuungsfähigkeit“ von disperser Phase und Dispersionsmittel. Hinzu kommt jedenfalls noch der Einfluß der Konzentration und des Dispersitätsgrades der dispersen Phase, und zwar kann man vermuten, daß bei Steigerung beider Größen ein Maximum der Trübung bei gewissen mittleren Werten eintreten und bei weiterer Konzentrations- und Dispersitätserhöhung wieder eine Abnahme der Trübung eintreten wird.

Eine weitere Eigentümlichkeit mancher kolloider Lösungen und gröberer Dispersionen beruht darin, daß sie bei Durchsicht anders gefärbt erscheinen als bei Aufsicht. Man spricht von einer „Opaleszenz“ der betreffenden Systeme. Es opaleszieren sowohl Suspensioide (z. B. Arsentrisulfidhydroso) als auch Emulsoide und gröbere Emulsionen wie z. B. die kritischen Flüssigkeitsgemische. Es scheint als wenn diese Opaleszenz ganz besonders bei den zuletzt genannten Systemklassen verbreitet ist, wie daraus hervorgeht, daß vielleicht die meisten Eiweißlösungen in größeren Volumen derartige Erscheinungen zeigen. Am häufigsten findet man bei Aufsicht bläuliche und grünliche, bei Durchsicht gelbliche und bräunliche Farbtöne, vorausgesetzt natürlich, daß eine starke Eigenfarbe nicht störend auf das Erkennen und die Farben der Erscheinung wirken. Von der echten Fluoreszenz, wie sie z. B. bei vielen molekulardispersen Systemen (Farbstoffen, Alkaloiden usw.) wahrgenommen werden kann, unterscheidet sich

---

<sup>1)</sup> R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis d. Kolloide. Jena 1905, 123.

die hier besprochene Opaleszenz dadurch, daß das durch ein Dispersoid gehende Licht sich unter dem Nicol als polarisiert erweist, im Gegensatz zu dem unpolarisierten echten Fluoreszenzlicht.

*b) Tyndallphänomen.* Wie in § 31, b bei der Besprechung der allgemeinen Grundlagen der Ultramikroskopie bereits näher erörtert wurde, gibt die Fähigkeit sehr kleiner Teilchen einfallendes Licht abzubeugen und zu polarisieren die Veranlassung zu einem diffusen Aufleuchten eines intensiveren Lichtbündels, das durch das Dispersoid geschickt wird. Bezüglich der Einzelheiten für das Zustandekommen dieser als „Tyndallphänomen“ bezeichneten Erscheinungen muß auf den genannten Paragraphen verwiesen werden. Was die Verbreitung des Tyndall-effekts anbelangt, so findet sich dasselbe in allen dispersen Systemen, falls die Teilchen die geeignete Kleinheit besitzen, die Unterschiede zwischen den Brechungskoeffizienten und der Zerstreuungsfähigkeit von disperser Phase und Dispersionsmittel groß genug sind, sowie endlich auch die Konzentration der dispersen Phase einen bestimmten Maximalwert nicht unterschreitet. Nicht nur viele gröbere Dispersionen sowie die meisten kolloiden Systeme, sondern auch Systeme mit gasförmigen Dispersionsmittel (Rauch, Flüssigkeitsnebel) zeigen die Erscheinung. Im speziellen ergeben sich in bezug auf die Verbreitung und die Modifikationen des Tyndalleffektes folgende Fälle.

Bei Suspensionen und Suspensoiden tritt in der Regel das Tyndallphänomen besonders kräftig auf (M. Faraday, H. Picton und S. E. Linder, G. Bredig, K. Stoeckl und L. Vanino, R. Zsigmondy usw.). Die Metallhydrosole nehmen dabei eine besondere Stellung ein, insofern als das von Metallteilchen abgelenkte Licht nicht die sog. „lineare“ sondern vielmehr „elliptische“ Polarisation zeigt<sup>1)</sup>; (siehe die Arbeiten von A. J. A. Prange<sup>2)</sup>, K. Stoeckl und L. Vanino (l. c.),

---

<sup>1)</sup> Über die Begriffe „lineare“ und „elliptische“ Polarisation siehe die Lehrbücher der Physik.

<sup>2)</sup> A. J. A. Prange, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 9, 121 (1890).

Pernter<sup>1)</sup>, F. Ehrenhaft<sup>2)</sup>, F. Pockels<sup>3)</sup>, R. Zsigmondy (l. c.); in diesen Arbeiten sind auch die noch wenig geklärten Beziehungen zwischen selektiver Absorption und Polarisationserscheinungen usw. behandelt).

Auch bei Emulsionen und Emulsoiden ist das Tyndallphänomen zu beobachten, indessen selten in so ausgesprochener Weise wie bei Suspensoiden. Prüft man emulsoide Lösungen mit dem Nicol, so zeigt sich nach R. Zsigmondy (l. c. 91) vielfach die interessante Erscheinung, daß die Polarisation total ist, d. h., daß das von den Teilchen abgebeugte Licht bei senkrechter Einstellung des Nicols zum Verschwinden gebracht werden kann. Als Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens gibt R. Zsigmondy an, daß man sich die „Hydrogelteilchen“, d. h. die flüssige disperse Phase „ganz durchsetzt mit Flüssigkeit“ denken muß. Es sind also mit andern Worten die bei einem System von der Zusammensetzung Fl + Fl auftretenden speziellen optischen Bedingungen für diese Erscheinung verantwortlich zu machen.

Schließlich sei noch hervorgehoben, daß nach den glänzenden Untersuchungen besonders von W. Spring<sup>4)</sup> und C. A. Lobry de Bruyn<sup>5)</sup> auch Molekulardispersoide das Tyndallphänomen zeigen können. So fand z. B. W. Spring, daß zwar echte wässrige Lösungen von Alkali- und Erdkalksalzen „optisch leer“ sind, daß aber neutrale Lösungen von Aluminium-, Chrom-, Eisen-, Kupfer-, Quecksilber-, Blei usw. -salzen, insbesondere von den Chloriden dieser Metalle, stets das Tyndallphänomen zeigten. Ähnliches gilt für viele Hydroxyde, Sulfide usw. C. A. Lobry de Bruyn und L. H. Wolff zeigten fernerhin, daß auch wässrige Lösungen von Saccharose, Raffinose usw. diffuse Lichtzerstreuung gaben, indessen interessanterweise nur in höheren Konzentrationen (siehe hierzu

---

<sup>1)</sup> Pernter, Denkschr. d. Wien. Akad. d. Wiss. 73 (1901).

<sup>2)</sup> F. Ehrenhaft, Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 112, 181 (1903).

<sup>3)</sup> F. Pockels, Physik. Zeitschr. 5, 152 (1904).

<sup>4)</sup> W. Spring, Bull. Acad. roy. Belg. (3) 37, 174, 300 (1899).

<sup>5)</sup> C. A. Lobry de Bruyn, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 19, 251 (1900); ibidem 23, 155 (1904).



§ 68). Der Nachweis, daß es sich bei diesen Erscheinungen tatsächlich um Eigenheiten der reinen Lösungen handelt, war nicht leicht zu führen, da nach den Untersuchungen von A. Lallemand<sup>1)</sup>, J. L. Soret<sup>2)</sup>, D. Konowalow<sup>3)</sup>, R. Zsigmondy (l. c.) u. a. auch in den auf sorgfältigste Weise destillierten Flüssigkeiten stets Staubteilchen enthalten sind, die schon in geringer Konzentration das Tyndallphänomen hervorrufen können. Erst W. Spring gelang es mittels einer ingeniösen Methode (durch Mitreißen der Staubteilchen von einem in der luftdicht abgeschlossenen Flüssigkeit erzeugten Niederschlag), vollkommen „optisch leere“ Dispersionsmittel herzustellen und somit die Exaktheit der oben mitgeteilten Resultate festzustellen.

*c) Ultramikroskopie der Kolloide.* Auf die Methode der Ultramikroskopie ist bereits in § 31 eingegangen worden; hier sollen nur kurz die wichtigsten allgemeineren Resultate der bisherigen ultramikroskopischen Untersuchungen mitgeteilt werden.

Sowohl Suspensioide als auch Emulsoide zeigen unter dem Ultramikroskop alle Werte der Teilchengröße bis herab zu einem Durchmesser von ca.  $5\ \mu\mu$ .<sup>4)</sup> Sind die Teilchen noch kleiner, d. h. handelt es sich um Amikronen, so zeigt sich ultramikroskopisch nur eine diffuse Aufhellung des vom Licht getroffenen Teiles des Gesichtsfeldes. Gleichfalls findet nur ein diffuses Aufleuchten statt, wenn die Konzentration der Teilchen außerordentlich groß ist, oder wenn der Unterschied der Brechungskoeffizienten und der Zerstreuungsfähigkeit beider

---

<sup>1)</sup> A. Lallemand, Compt. rend. 69, 189 (1869).

<sup>2)</sup> J. L. Soret, Compt. rend. 69, 1192 (1869).

<sup>3)</sup> D. Konowalow, Drudes Ann. d. Physik 10, 360 (1903); ibidem 12, 1160 (1905).

<sup>4)</sup> Die ultramikroskopische Literatur bis Mitte 1906 ist zusammengestellt worden von H. Siedentopf, Koll.-Zeitschr. 1, 173 (1906); die Übersicht enthält 63 Nummern. Inzwischen ist die einschlägige und namentlich spezielle Literatur außerordentlich gewachsen und in sehr verschiedenen Fachzeitschriften zerstreut. Vielleicht die wichtigsten Ergebnisse finden sich bereits zusammengefaßt in R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis d. Kolloide, Jena 1905.

Phasen zu klein ist. Letzteres kann man speziell bei Emulsoiden erwarten, da, wie bereits mehrfach erörtert wurde (siehe z. B. § 22, b, 7), diese Systeme sich aus zwei gegenseitigen kolloiden Lösungen zusammensetzen, und die optischen Verschiedenheiten beider Phasen infolgedessen in der Regel nicht sehr verschieden voneinander sein werden, namentlich wenn größere Verdünnungen in Betracht gezogen werden. In der Tat entspricht auch das beobachtete Verhalten dieser Vermutung. Nach den Untersuchungen von E. Raehlmann<sup>1)</sup>, L. Michaelis<sup>2)</sup>, Much, Römer und Siebert<sup>3)</sup>, E. von Behring<sup>4)</sup>, R. Zsigmondy (l. c. 151), W. Biltz und Z. Gatin-Gruszevska<sup>5)</sup> u. a. zeigen keineswegs alle emulsoiden Lösungen Submikronen, vielmehr läßt sich in vielen Fällen und speziell bei der Untersuchung verdünnter Lösungen nur eine gleichmäßige diffuse Aufhellung des Gesichtsfeldes wahrnehmen.<sup>6)</sup> In entsprechender Weise zeigen auch gröbere Emulsionen wie z. B. die kritischen Flüssigkeitsgemische nach den Untersuchungen von Chr. Füchtbauer<sup>7)</sup> nur eine gleichmäßige diffuse Aufhellung. Von höchstem Interesse erscheinen auch einige hierhergehörige Versuche von Carracido<sup>8)</sup>, nach denen Lösungen von Glycerin

---

<sup>1)</sup> E. Raehlmann, Münch. med. Woch. 1903, Nr. 48; Berl. klin. Woch. 1904, Nr. 8; Deutsch. med. Woch. 1904, Nr. 29; Pflügers Arch. f. Physiol. 112, 128 (1905).

<sup>2)</sup> L. Michaelis, Deutsch. med. Woch. 1904, Nr. 42; Virchows Arch. f. path. An. usw. 179, 195 (1905).

<sup>3)</sup> Much, Römer und Siebert, Zeitschr. f. diät. u. physik. Therapie 8, 19, 94 (1905).

<sup>4)</sup> E. von Behring, Beitr. z. exp. Therapie 10, 2 (1905).

<sup>5)</sup> W. Biltz und Z. Gatin-Gruszevska, Pflügers Arch. f. Physiol. 105, 115 (1904).

<sup>6)</sup> Es erscheint aus dieser Veränderlichkeit des Dispersitätsgrades emulsoider Phasen mit der Konzentration nicht ganz unbedenklich, die Konzentration einer zu untersuchenden kolloiden Lösung dadurch zu bestimmen, daß man die Verdünnung aufsucht, bei welcher in einem bestimmten Volum nur 3—4 Teilchen nachgewiesen werden können (Ultrawert, Much, Römer und Siebert).

<sup>7)</sup> Chr. Füchtbauer, Z. f. physik. Chem. 48, 522 (1904).

<sup>8)</sup> J. R. Carracido, siehe Ref. in Allg. Chemiker-Ztg. Köthen. 32, 711 (1908).

und Wasser in bestimmten Konzentrationen (ca. 50—90 % Glyzerin) ultramikroskopisch heterogen sind, wobei die Anzahl der Teilchen sowohl bei höherer als auch bei geringerer Glyzerinkonzentration abnimmt. Sollte sich diese Beobachtung als einwandfrei erweisen, so wäre sie offenbar von außerordentlicher Tragweite.

Ein weiteres allgemeines Ergebnis der bisherigen ultramikroskopischen Untersuchungen besteht in der Erkenntnis, daß sehr viele kolloide Lösungen Teilchen verschiedener Größe enthalten, so daß man in diesen Fällen nur von einem durchschnittlichen Dispersitätswerte der Systeme sprechen kann. Auf die verschiedenen ultramikroskopischen Beobachtungen von Zustandsänderungen kolloider Systeme wird im IV. Teile des vorliegenden Buches eingegangen werden. — Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß nach Beobachtungen von H. Siedentopf<sup>1)</sup>, besonders aber von W. Steubing<sup>2)</sup> die Teilchen mancher Metallhydrosole bei ultramikroskopischer Untersuchung im polarisierten Licht eigentümlich verzerrt (z. B. in Stäbchen- oder Kreuzchenform) aussehen, ein Verhalten, das stark für eine verschiedenartige und für verschiedene Sole charakteristische Gestalt der ultramikroskopischen Teilchen spricht.

#### § 45. Farbe kolloider Lösungen.

*a) Makroskopische Färbungen.* Die makroskopische Färbung kolloider Systeme zeigt nur dann besondere Eigentümlichkeiten, wenn die disperse Phase fest und speziell metallisch ist. Die Farbe von Emulsoiden ist in keiner Weise charakteristisch für diese Systeme; höchstens kann man sagen, daß besonders häufig weißliche und gelbliche Färbungen von milchiger Trübung bis zu annähernd glasklarer Beschaffenheit auftreten. Im Gegensatz hierzu zeichnen sich Suspensoide und speziell die Metallsole durch ganz ungewöhnlich mannigfaltige und prächtige Farben aus. So kann kol-

---

<sup>1)</sup> H. Siedentopf, Drudes Ann. d. Physik 10, 12 (1903).

<sup>2)</sup> W. Steubing, Ann. d. Physik (4) 26, 329 (1908).



loides Gold rot, orange, gelb, grün, blau, blauviolett, violett gefärbt sein (Zsigmondy usw.), das Silbersol tiefrot, mattlila, blaugrün, tiefdunkelgrün, olivengrün usw. (Carey Lea)<sup>1)</sup>, das Na-Äthylätherosol purpurn, violett, blau (The Svedberg)<sup>2)</sup> usw. usw. Eine ganz besonders interessante Eigenschaft dieser Metallsole sowie vielleicht der Suspensioide überhaupt ist ihre außerordentliche Färbekraft. So genügen nach J. Donau<sup>3)</sup> zwei Milliontel Milligramme (0,000000002 g) kolloides Gold, um einigen Seidenfasern die charakteristische Rotfärbung zu erteilen. Wie groß diese Färbekraft suspensoider Systeme ist selbst im Vergleich zu den anerkannt farbkraftigen Anilinfarbstoffen, zeigt folgende Tabelle nach The Svedberg<sup>4)</sup>.

Tabelle 10.

Färbende Kraft von ion-, molekular- und kolloid-dispersen Phasen (nach The Svedberg).

Natur der dispersen Phase	Färbende Kraft (in willkürlichen Einheiten) <sup>5)</sup>
Cu <sup>++</sup> = Ion	1 · 10 <sup>2</sup>
Fe <sup>+++</sup> = Ion	2 · 10 <sup>2</sup>
Au <sup>+++</sup> = Ion	5 · 10 <sup>3</sup>
Fe (SCN) = Molekül	1 · 5 · 10 <sup>4</sup>
Fuchsin = Molekül	5 · 10 <sup>4</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = Kolloid	5 · 10 <sup>4</sup>
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> = Kolloid	1 · 10 <sup>5</sup>
Au = Kolloid	2 · 10 <sup>6</sup>

Hinzu kommt die bemerkenswerte Tatsache, daß die Farbe ein und derselben kolloiden Lösung durch Erwärmen oder

<sup>1)</sup> Siehe die deutsche Ausgabe der Abhandl. von Carey Lea, besorgt von Lüppo-Cramer, Dresden 1907.

<sup>2)</sup> The Svedberg, Nov. Act. Reg. Soc. Scient. Upsaliensis Ser. IV, 2, Nr. 1 (1907).

<sup>3)</sup> J. Donau, Monatshefte f. Chem. 25, 545 (1904).

<sup>4)</sup> The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 4, 168 (1909).

<sup>5)</sup> Über die Bedeutung dieser Einheiten siehe die zit. Arbeit von The Svedberg.

durch Zusatz minimaler Elektrolytmengen, die noch keine „Koagulation“ von meßbarer Geschwindigkeit hervorrufen, weitgehend geändert werden kann.<sup>1)</sup> Ja nach den Untersuchungen von M. Faraday<sup>2)</sup>, F. Kirchner<sup>3)</sup> und F. Kirchner und R. Zsigmondy<sup>4)</sup> genügt schon das einfache Aufquellen von mit kolloidem Gold oder Silber imprägnierter Gelatine zur Hervorrufung derartiger Farbenänderungen.

Was die Theorie dieser Färbungen anbetrifft, so ist zunächst die Frage nach dem Zustandekommen der Färbungen überhaupt zu unterscheiden von der Frage nach den Ursachen der Änderungen dieser Farben durch die genannten Faktoren. Derartige theoretische, indessen vielfach auch experimentell gestützte Untersuchungen wurden in neuerer Zeit ausgeführt von K. Stoeckl und L. Vanino<sup>5)</sup>, R. Zsigmondy<sup>6)</sup>, F. Ehrenhaft<sup>7)</sup>, H. Siedentopf<sup>8)</sup>, F. Pockels<sup>9)</sup>, J. C. Maxwell-Garnett<sup>10)</sup>, G. Mie<sup>11)</sup>, W. Steubing<sup>12)</sup> u. a. Während die Mehrzahl der älteren Forscher die Erklärung der Farberscheinungen in der Theorie der „optischen Resonanz“, wie sie z. B. von M. Planck<sup>13)</sup> u. a. entwickelt wurde, erblickten, zeigten

---

<sup>1)</sup> M. Faraday, Philos. Trans. Roy. Soc. 147 I, 145 (1857).

<sup>2)</sup> Siehe z. B. R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis d. Kolloide. Jena 1905, 111, 113, 136 usw.

<sup>3)</sup> F. Kirchner, Ber. d. math.-phys. Kl. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 1902.

<sup>4)</sup> F. Kirchner und R. Zsigmondy, Drudes Ann. d. Physik, 15, 573 (1904).

<sup>5)</sup> K. Stoeckl und L. Vanino, Z. f. physik. Chem. 30, 98 (1899).

<sup>6)</sup> R. Zsigmondy, Z. f. Elektroch. 1902, Nr. 36; Drudes Ann. d. Physik, 10, 35 (1903); Verh. d. D. physik. Ges. 5, 212 (1904).

<sup>7)</sup> F. Ehrenhaft, Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 112, 181 (1903); Drudes Ann. d. Physik 11, 489 (1903).

<sup>8)</sup> H. Siedentopf, Drudes Ann. d. Physik 10, 12 (1903).

<sup>9)</sup> F. Pockels, Physik. Zeitschr. 5, 152 (1904).

<sup>10)</sup> J. C. Maxwell-Garnett, Philos. Trans. 203, 385 (1904); 205, 237 (1906).

<sup>11)</sup> G. Mie, Koll.-Zeitschr. 2, 129 (1907).

<sup>12)</sup> W. Steubing, Ann. d. Physik (4) 26, 329 (1908).

<sup>13)</sup> M. Planck, Drudes Ann. d. Physik 1, 92 (1900); Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. Mai 1902.

insbesondere F. Pockels, J. C. Maxwell-Garnett, G. Mie und W. Steubing, daß unter der Annahme kugelförmiger Metallteilchen die ältere und einfachere Rayleighsche<sup>1)</sup> Theorie trüber Medien weit besser die beobachteten Tatsachen darzustellen vermag, vorausgesetzt, daß man dabei auf die charakteristischen optischen Eigenschaften metallischer Körper Rücksicht nimmt. Immerhin kann auch nach diesen Untersuchungen die Frage nach der Theorie des Zustandekommens der Kolloidfarben nicht als endgültig erledigt betrachtet werden. — Was die Farbänderungen der Metallsole unter den angegebenen verschiedenartigen Bedingungen anbelangt, so liegt es natürlich nahe, dieselben mit Zustandsänderungen der dispersen Phase in Zusammenhang zu bringen, namentlich da es bekannt ist, daß die genannten Faktoren in vielen Fällen zu solchen führen. Die zwei prinzipiell möglichen Formen der Zustandsänderungen bei Suspensoiden sind offenbar Änderung der räumlichen Verteilung (z. B. Änderung des Teilchenabstandes) sowie insbesondere Änderungen der Teilchengröße. Speziell Zustandsänderungen der letzteren Art sind nun zweifellos stark bei der Farbenänderung etwa durch Elektrolytzusatz im Spiele. Allerdings aber muß darauf hingewiesen werden, daß eine eindeutige Beziehung zwischen Farbe und Teilchengröße zurzeit nicht nachgewiesen werden kann (R. Zsigmondy). Denn obschon z. B. Goldsole von gröberer Dispersität im allgemeinen mehr nach Blau hin gefärbt sind im Gegensatz zu den roten feineren Dispersoiden, zeigt doch schon Tab. 2 dieses Buches sowie insbesondere Tab. 4 in Zsigmondys zit. Monographie, daß sich viele Ausnahmen dieser Regel finden. Desgleichen ergaben auch die Untersuchungen besonders von W. Steubing keinen einfachen Zusammenhang zwischen Farbe und Teilchengröße. Die Versuche mancher Autoren, infolgedessen die Teilchengröße auszuschalten und statt ihrer den Teilchenabstand für die Farbänderungen verantwortlich zu machen, haben nicht viel klarere Resultate gezeigt. Vor allen ist aber gegenüber der letzteren Betrachtungsweise hervorzuheben, daß in einem gegebenen sus-

---

<sup>1)</sup> Lord Rayleigh, Philos. Mag. 47, 379 (1899).  
Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie.



pensoidem System der Teilchenabstand durch Elektrolytzusatz usw. offenbar nur dadurch geändert werden kann, daß die Größe der Teilchen sich vermehrt oder vermindert. Hierdurch erweist sich die Berücksichtigung ebenfalls einer Änderung des Dispersitätsgrades als notwendige Folgerung.

Erwähnt sei schließlich noch die außerordentlich wichtige Beobachtung von The Svedberg<sup>1)</sup>, nach der z. B. Goldhydrosole bei sehr großen Verdünnungen (und sehr wahrscheinlich auch bei entsprechenden weitgehenden Zerteilungen) sich in bezug auf ihre Färbung dem Farbton des Goldions (gelb) nähern. Diese Tatsache ist ein außerordentlich schlagender Beweis für die vollkommen stetige Verbindung grob disperser, kolloider, molekular- und iondisperser Systeme sowie ein Beweis für die Angemessenheit der Betrachtungsweise dieser Systeme unter dem Gesichtspunkt variierender Dispersitätsgrade.

*b) Ultramikroskopische Färbungen.* Auch bei ultramikroskopischer Betrachtung zeichnen sich Suspensioide, speziell Metallsole, durch prächtige Farben aus, während die Teilchen der Emulsoide im allgemeinen nur als helle weißliche Lichtpünktchen erscheinen (R. Zsigmondy 1903). Bemerkenswerterweise finden sich in ein und demselben Sol zuweilen sehr verschieden gefärbte Teilchen, ein Verhalten, daß ebenfalls für die Zusammengesetztheit der dispersen Phase aus Teilchen verschiedener Größe spricht. Immerhin läßt sich nach R. Zsigmondy die allgemeine, sehr interessante Regel aufstellen, daß die vorwiegende Teilchenfarbe komplementär zu der makroskopischen Farbe des gesamten Dispersoids ist. So zeigen z. B. rote Goldsole unter dem Ultramikroskop vorwiegend grünliche Teilchen, blaue Goldsole besonders goldgelbe usw.

#### § 46. Weitere optische Eigentümlichkeiten kolloider Systeme.

*a) Beersche Regel bei Kolloiden.* Eine von Beer bei molekulardispersen Lösungen gefundene Gesetzmäßigkeit besagt, daß die Schichtdicken von Lösungen, welche gleiche Licht-

---

<sup>1)</sup> The Svedberg, Z. f. physik. Chem. 65, 624 (1909); Koll.-Zeitschr. 4, 168 (1909).

intensitäten hindurchtreten lassen, umgekehrt proportional der Konzentration dieser Lösungen sind. Von O. Scarpa<sup>1)</sup> ist nun gezeigt worden, daß diese Regel für Metallsole, Eisenhydroxydsole usw. nicht gilt. Es erscheint dies nicht verwunderlich, wenn man die Besonderheiten resp. die Unbestimmtheit des Konzentrationsbegriffes bei kolloiden Lösungen und speziell den Einfluß der Verdünnung auf den Dispersitätsgrad in Betracht zieht.

b) *Doppelbrechung bei Emulsoiden.* Namentlich in höher konzentrierten Emulsoiden beobachtet man Doppelbrechung, falls diese Systeme durch gerichtete Zug- oder Druckkräfte beeinflußt werden. Derartige Beobachtungen sind vielfach z. B. von Nägeli und Schwendener<sup>2)</sup>, V. von Ebner<sup>3)</sup>, H. Ambronn<sup>4)</sup>, Th. Engelmann<sup>5)</sup> usw. gemacht worden. Sie spielen für die Theorie der kontraktilen Substanzen in der Physiologie eine große Rolle, da nach Th. Engelmann „Kontraktilität, wo und in welcher Form sie auftreten möge, gebunden ist an die Gegenwart doppelbrechender positiv einachsiger Teilchen, deren optische Achse mit der Richtung der Verkürzung zusammenfällt“. Von V. von Ebner wurde auch die interessante Tatsache gefunden, daß die Doppelbrechung organischer Gallerten durch Zusatz von Phenolen ihrem positiven oder negativen Sinne nach geändert werden konnte.

c) *Dichroismus kolloider Systeme.* Bei doppelbrechenden Gelatineplättchen sowie bei mit kolloidem Gold und Silber ge-

---

<sup>1)</sup> O. Scarpa, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. II, L (1908).

<sup>2)</sup> Nägeli und Schwendener, Mikroskop. 2. Aufl. 299 (1877); Schwendener auch in Sitz. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1887, 659; 1889, 233; 1890, 1134.

<sup>3)</sup> V. von Ebner, Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie 1882; Sitz. d. Wiener Akad. d. Wiss. 91 (2), 35 (1885); 98, IIa (1889); 103, III (1894).

<sup>4)</sup> H. Ambronn, Wiedemanns Ann. d. Physik 34, 341 (1888); ibidem 38, 160 (1889); Ber. d. D. Botan. Ges. 7, 103 (1889); Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 48, 622 (1896); Z. f. wissensch. Mikrosk. 22, 349 (1905).

<sup>5)</sup> Th. Engelmann, Engelmanns Arch. f. Anat. u. Physiol. Physiol. Abt. 1907, 25. Dasselbst ein ausführliches Literaturverzeichnis (59 Nummern).

färbten Fasern fand H. Ambronn (l. c.) schöne dichroitische Farbenpaare (z. B. rot-grünblau bei mit Gold gefärbten Fasern). Bezüglich der Theorie dieser Erscheinungen vergleiche auch die Arbeiten von F. Braun<sup>1)</sup>, F. Kirchner und R. Zsigmondy<sup>2)</sup> usw.

---

Über magnetische Doppelbrechung und magnetische Drehung der Polarisation siehe § 51.

---

<sup>1)</sup> F. Braun, Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1904, 164.

<sup>2)</sup> F. Kirchner und R. Zsigmondy, Drudes Ann. d. Physik 15, 587 (1904).

---



## Dreizehntes Kapitel:

### Elektrische und magnetische Eigenschaften kolloider Systeme.

#### § 47. Allgemeines über die Entstehung von Potentialdifferenzen an Oberflächen.

Entsprechend der in diesem Buche gegebenen allgemeinen Charakterisierung der Dispersoide ist es für die Erörterung ihrer elektrischen Eigenschaften von Wichtigkeit, sich zu überlegen, welche Umstände das Auftreten von Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen zweier Phasen veranlassen können. Es liegt zu einer derartigen allgemeineren Voruntersuchung um so mehr Grund vor, als die Mehrzahl der elektrischen und speziell alle elektrostatischen Erscheinungen Oberflächenphänomene sind, d. h. sich in der Regel nur innerhalb Schichten von „molekularen“ Dimensionen abspielen (siehe hierzu § 27, c).

*a) Elektrochemische Entstehung von Oberflächenpotentialen.* „Nach allem, was wir wissen, bestehen elektrische Potentialunterschiede überall, wo zwei verschiedene Stoffe aneinander grenzen“ (Wilh. Ostwald)<sup>1)</sup>. Trotz der außerordentlichen Allgemeinheit dieses Satzes, der das Auftreten einer Potentialdifferenz als notwendige Begleiterscheinung einer chemischen Oberfläche kennzeichnet, wissen wir über den näheren Zusammenhang von Sinn und Größe der Potentiale mit der chemischen Zusammensetzung der Phasen nur wenig. Es ist beispielsweise nicht möglich, aus den Konstitutionsformeln zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten Sinn und Größe des bei

---

<sup>1)</sup> Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 2 (1), 553 (1903).

ihrer Berührung auftretenden Potentialunterschiedes voraussagen. Die wenigen bisher erkannten Beziehungen zwischen den genannten zwei Eigenschaften können nur als indirekte bezeichnet werden, insofern als sie Sinn und Größe des Potentialunterschiedes nicht direkt mit der chemischen Konstitution der Phasen verknüpfen, sondern mit anderen elektrischen Eigenschaften derselben z. B. ihrer Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante usw., Eigenschaften, die ihrerseits erst gewisse stöchiometrische Regelmäßigkeiten zeigen. Vielleicht der einzige Versuch speziell auf kolloidchemischem Gebiete, der eine direkte Verknüpfung von chemischer Konstitution des Dispersionsmittels und Ladungssinn der dispersen Phase zum Ziele hatte, rührt von E. F. Burton<sup>1)</sup> her; wie indessen The Svedberg<sup>2)</sup> zeigte, trifft indessen selbst diese, in sehr bescheidenen Grenzen gehaltene vermeintliche Regelmäßigkeit nicht zu.

Sodann ist auf gewisse experimentelle Schwierigkeiten aufmerksam zu machen, deren Berücksichtigung von großer Wichtigkeit für die Feststellung derartiger Beziehungen namentlich quantitativen Charakters ist.<sup>3)</sup> Bringt man zwei Phasen, z. B. zwei Metallplatten miteinander in Berührung, so ist es technisch kaum möglich, eine dazwischenliegende Luftschicht auszuschalten, namentlich da bekanntlich Gase mit außerordentlicher Zähigkeit von festen Oberflächen festgehalten werden. Man würde also in diesem Falle nicht das eigentliche „Voltasche Potential“, das ein Ausdruck für die chemische Verschiedenheit der beiden Metalle ist, messen, sondern ein Potential, das durch die zwischenliegende Gasschicht unter Umständen ganz beträchtlich verändert worden ist. Hinzu kommen aber eine Reihe von Erscheinungen, die zeigen, daß bei der Berührung zweier Phasen Vorgänge beginnen, die einen beträchtlichen Einfluß auf die gemessenen Resultate haben. Sogar schon vor der direkten Berührung, nur durch zeitweilige Gegenüberstellung zweier Metallplatten finden, wie Pellat fand, merkliche Änderungen der

---

<sup>1)</sup> E. F. Burton, Philos. Mag. [6], 11, 425 (1906).

<sup>2)</sup> The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 1, 161 (1906).

<sup>3)</sup> Siehe über diese Schwierigkeiten u. a. Wilh. Ostwald, Lehrbuch I. c.

elektrischen Eigenschaften ihrer Oberflächen statt. Diese als „Elektronenemissionen“, bei einem fest-flüssigen System auch als „Abdissoziationen“ (J. Billitzer) bezeichneten Vorgänge lassen sich aber zurzeit keineswegs eindeutig und widerspruchsfrei mit der chemischen Konstitution der betreffenden Phasen verknüpfen; ja die nähere Dynamik irgendeines herausgegriffenen Falles ist noch nicht einmal vollständig geklärt, wie vielleicht am anschaulichsten daraus hervorgeht, daß eine Einigung der verschiedenen Theorien der Kontaktelektrisierung (H. Helmholtz, W. Nernst, J. Billitzer, J. Perrin, H. Freundlich, L. Michaelis usw.) bisher noch nicht erzielt worden ist. Vor allem verlieren Systeme durch derartige räumliche Transporte disperser Elektrizitätsmengen durch spezielle Verteilungen und Anordnungen der letzteren usw. ihre strenge Zweiphasigkeit, eine weitere Schwierigkeit für die eindeutige Auffassung der gemessenen Oberflächenpotentiale. Zusammenfassend müssen wir sagen, daß trotz der großen Verbreitung der elektrochemischen Entstehung von Potentialdifferenzen an Oberflächen die Gesetze dieser Vorgänge noch wenig geklärt erscheinen, und daß besonders stöchiometrische Beziehungen von allgemeinerer Bedeutung bisher fehlen.

*b) Entstehung von Potentialdifferenzen auf kinetischem Wege.* Insbesondere durch die Versuche von E. Dorn<sup>1)</sup> und J. Billitzer<sup>2)</sup> wissen wir, daß durch die Bewegung disperser Teilchen innerhalb einer Flüssigkeit (z. B. beim Durchfallen derselben) Potentialdifferenzen entstehen. Auch auf dem umgekehrten Wege, durch Filtration von Flüssigkeiten durch Membranen, können, wie G. Wiedemann<sup>3)</sup>, G. Quincke<sup>4)</sup>, J. Perrin<sup>5)</sup> u. a. gezeigt haben, ganz ansehnliche Spannungen hervorgebracht werden. Derartige „Reibungspotentiale“ spielen nun zweifellos eine große Rolle in kolloiden Systemen schon aus dem Grunde, weil durch das Vorhandensein der Brown-

---

<sup>1)</sup> E. Dorn, Wiedemanns Ann. d. Physik 10, 70 (1880).

<sup>2)</sup> J. Billitzer, Drudes Ann. d. Physik 11, 937 (1903).

<sup>3)</sup> G. Wiedemann, Poggendorffs Ann. 87, 321 (1852).

<sup>4)</sup> G. Quincke, ibidem 107, 1 (1859).

<sup>5)</sup> J. Perrin, Journ. Chim. Physique 2, 601 (1904).



schen Bewegung ununterbrochen Gelegenheit zur Herstellung solcher Potentialunterschiede gegeben ist. Auch bei den gerichteten Brownschen Bewegungen, der Diffusion, Osmose usw. müssen offenbar die Bedingungen für die Entstehung elektrischer Ladungen in ganz besonders günstiger Weise vorhanden sein.

*c) Weitere mechanische Entstehungsweisen von Potentialdifferenzen.* Im engsten Zusammenhang mit der kinetischen Entstehungsweise steht das Auftreten von Potentialunterschieden infolge von Entstehen und Verschwinden von Oberflächen sowie infolge von Änderungen der spezifischen Oberfläche derselben. So kann z. B. ein fester Stoff, der einer kolloiden Auflösung in einem gegebenen Dispersionsmittel fähig ist, zu Anfang dieses Vorganges keine meßbare Potentialdifferenz gegen dasselbe zeigen. Während der Auflösung, die aus der Oberflächenvergrößerung und der darauffolgenden Diffusion der dispersen Teilchen sich zusammensetzt, können sich aber die ursprünglich minimalen Spannungen zu meßbaren Beträgen summieren.<sup>1)</sup> Schon aus der allgemeinen Tatsache, daß jeder Vorgang, der zur Berührung zweier Phasen, also zur Bildung einer neuen Oberfläche führt, prinzipiell und notwendig mit Bewegungserscheinungen verknüpft ist, können wir die Angemessenheit des Schlusses, daß speziell bei der Bildung einer dispersen Phase elektrische Potentiale entstehen, folgern. Sodann aber ergibt sich aus den in § 27, c geschilderten Beziehungen zwischen Oberflächenenergien und elektrischer Energie, daß bei Dispersitätsänderungen auch elektrische Vorgänge eintreten können. Denn in gleicher Weise, wie ein elektrisches Oberflächenpotential z. B. die positive Oberflächenspannung herabsetzen kann, liegt umgekehrt die Möglichkeit vor, durch Verminderung dieser Oberflächenspannung z. B. durch Zufuhr von Wärme die elektrische Potentialdifferenz zu erhöhen. Weitere Möglichkeiten für die Entstehung von Potentialdifferenzen ergeben die in § 27, c erörterten Zusammenhänge zwischen Krüm-

---

<sup>1)</sup> Ein entsprechendes Verhalten findet offenbar bei der Auflösung von Elektrolyten statt.

mung und elektrischer Energie, speziell die dort beschriebenen Versuche von Th. DesCoudres.

Weiterhin sei noch der Begriff der Elektrostriktion (J. J. Thomson, W. Nernst usw.) erwähnt, der die Volumänderungen bei der Auflösung von Elektrolyten mit den hierbei entstehenden Ladungen der Ionen verknüpft. Durch den umgekehrten Prozeß, d. h. durch starke Kompressionen, sollte man entsprechend eine Zunahme der Potentialdifferenz zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel erwarten.

d) Daß schließlich auch durch Bestrahlung verschiedenster Art, insbesondere durch Belichtung, und durch lokalisierte Erwärmung Potentialdifferenzen an Oberflächen entstehen können, sei hier nur kurz angedeutet. Über die hier besonders interessanten photoelektrischen Erscheinungen vgl. J. M. Eder, Photochemie, 3. Aufl. Halle 1906, 441.

---

Auf die verschiedenen Faktoren, welche den Sinn und die Größe der auf irgendeine der beschriebenen Weisen entstandene Potentialdifferenz beeinflussen, wird in den folgenden, sich speziell auf kolloide Systeme beziehenden Paragraphen eingegangen werden.

#### § 48. Sinn der elektrischen Ladung kolloider Phasen.

Disperse, speziell kolloide Phasen können gegenüber ihrem Dispersionsmittel sowohl positive wie negative Ladung tragen, ohne daß die chemische Zusammensetzung der Phasen sich von entscheidendem Einfluß auf den Ladungssinn erweist. Im allgemeinen sind negativ geladene disperse und kolloide Phasen häufiger als positive. So erweisen sich bei reinem Wasser als Dispersionsmittel

als negativ: alle Metalle, Schwefel, Selen, alle Metallsulfide, viele kolloide Farbstoffe wie Anilinblau, Indigo, Methylanilin grün, Eosin, Fuchsin usw., ferner die meisten dispersen festen Stoffe wie Karminpartikel, Stärke, Quarz, Feldspat, Ton, Kaolin, Baumwolle, Lycopodiumsamen, Mastix, Gummigutt, Kohle usw. usw.;

als positiv: alle Metallhydroxyde, die sog. basischen kol-

loiden Farbstoffe wie Methylviolett, Methylenblau, Magdalarot usw.

Von den Faktoren, welche den Sinn eines Oberflächenpotentialunterschiedes bestimmen, sind folgende bekannt geworden.

a) *Ladungssinn und Dielektrizitätskonstante.* Von A. Coehn<sup>1)</sup> ist die zurzeit allgemeinste Regel für die Abhängigkeit des Ladungssinnes von irgendeiner anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaft aufgestellt worden. Coehn fand eine Verknüpfung des Ladungssinnes eines Phasenpaares mit ihren Dielektrizitätskonstanten, insofern als sich Phasen mit einer höheren Dielektrizitätskonstante positiv luden bei Berührung mit einer Phase von niedrigerer spezifischer Kapazität und umgekehrt. Indessen gilt auch diese Regel leider nur in grober Annäherung. So entspricht zwar die Erfahrung der Coehnschen Regel insofern, als die meisten dispersen Phasen sich gegen Wasser, das eine der höchsten zurzeit bekannten Dielektrizitätskonstanten besitzt, negativ laden; indessen geht aus obiger Aufzählung von Beispielen wässriger Dispersoide hervor, daß es z. B. auch eine ganze Anzahl typischer positiver wässriger kolloider Lösungen gibt.

b) *Ladungssinn und „chemische Natur“ des Dispersionsmittels.* Anscheinend unabhängig von dem Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Ladungssinn<sup>2)</sup> sind die Beziehungen zwischen Ladungssinn und denjenigen Eigenschaften, welche man mit vielen andern als in der „chemischen Natur“ des Dispersionsmittels begründet ansieht, und zwar darum, weil diese Sammelbezeichnung unsere tatsächliche Unkenntnis der eigentlichen Faktoren am besten charakterisiert. Denn dieser Begriff der „chemischen Natur“, zuweilen auch die „Beziehungen zwischen Dispersionsmittel und disperser Phase“ (auf molekulardispersen Gebieten die „Beziehungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem“ genannt), ist offenbar keineswegs gleich-

---

<sup>1)</sup> A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 62 (1897); Wiedemanns Ann. d. Physik 64, 217 (1898).

<sup>2)</sup> Es ist jedenfalls nicht bekannt, ob z. B. durch Spuren von H- und OH'-Ion radikale Änderungen der Dielektrizitätskonstante einer Flüssigkeit hervorgerufen werden können.



bedeutend mit „chemischer Zusammensetzung“ oder „chemischer Verwandtschaft“, sondern stellt vielmehr eine Gruppe zurzeit unbekannter physikalisch-chemischer Beziehungen dar. Da die chemische Zusammensetzung der Phasen in der Regel bekannt ist, so benutzt man dieselbe zur vorläufigen Ordnung dieser unbekannten physikalisch-chemischen Eigenschaften.

In entsprechender Weise laden sich z. B. die meisten festen dispersen Stoffe, die in Wasser eine negative Ladung führen, in Terpentinöl positiv (G. Quincke<sup>1</sup>), A. Coehn l. c. usw.). Desgleichen fand E. F. Burton<sup>2</sup>), daß kolloides Platin, Silber und Gold in  $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  sich negativ, in  $\text{CH}_3.\text{OHC}_2\text{H}_5.\text{OH}$  dagegen positiv laden. J. Billitzer<sup>3</sup>) fand, daß das in reinem Wasser negative Platin in verdünnten wässerigen alkoholischen Lösungen positiv wurde usw. Von ganz besonderem Interesse ist aber der Umstand, daß man nach den Untersuchungen von W. B. Hardy<sup>4</sup>), J. Billitzer (l. c.), J. Perrin (l. c.) und E. F. Burton<sup>5</sup>) anscheinend ganz allgemein Dispersoide durch geeignete Zusätze zum Dispersionsmittel umladen kann. So zeigte W. B. Hardy, daß man durch Kochen denaturiertes und augenscheinlich in suspensoidem Zustande befindliches Eiweiß durch spurenweisen Alkalizusatz negativ, durch entsprechende Ansäuerung dagegen positiv gegen das Dispersionsmittel laden kann. Dasselbe Verhalten findet sich nach den klassischen Untersuchungen von Wo. Pauli<sup>6</sup>) auch bei lange dialysierten genuinen Eiweißlösungen. E. F. Burton zeigte, daß auch durch vorsichtigen Zusatz mehrwertiger Salze (z. B. Aluminiumsulfat) bei kolloiden Gold- und Platinphasen eine Umladung bewerkstelligt werden konnte. Die weiterhin von J. Billitzer gefundene Umladbarkeit kolloiden Platins durch Alkoholzusatz zum Dispersionsmittel zeigt sodann, daß

<sup>1</sup>) G. Quincke, Wiedemanns Ann. d. Physik 113, 513 (1861).

<sup>2</sup>) E. F. Burton, Philos. Mag. [6] 11, 425 (1906).

<sup>3</sup>) J. Billitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 638 (1903); Drudes Ann. d. Physik 11, 902 (1903).

<sup>4</sup>) W. B. Hardy, Journ. of physiol. 24, 288 (1899).

<sup>5</sup>) E. F. Burton, l. c. sowie Philos. Mag. [6] 12, 472 (1906).

<sup>6</sup>) Wo. Pauli, Hofmeisters Beiträge z. chem. Physiol. 7, 531 (1906).

keineswegs nur ein Zusatz von Ionen zum Dispersionsmittel diese Erscheinungen hervorrufen kann. In allgemeinsten und umfassendster Weise ist schließlich von J. Perrin an einer großen Zahl disperser fester Stoffe demonstriert worden, daß der Ladungssinn weitgehend durch „chemische“ Veränderungen des Dispersionsmittels verändert werden kann. — Schließlich sei noch auf eine sehr merkwürdige Beobachtung von A. Schmauß<sup>1)</sup> hingewiesen, die besonders dazu geeignet ist, unsere Unkenntnis über die elektrochemischen usw. Bedingungen des Ladungssinnes zu demonstrieren. Es gelang nämlich diesem Forscher zweierlei kolloide Eisenhydrosole in Gelatinelösungen nach dem sog. Bredigschen elektrischen Verfahren (siehe § 63) herzustellen, von denen das eine rotgelb gefärbt und negativ geladen, das andere grün und positiv geladen war. Die Versuchsbedingungen, welche für die Entstehung dieser zwei Sorten von kolloiden Systemen verantwortlich waren, bestanden in den „Dimensionen“ der für die Zerstäubung angewandten Röhren. Nur bei Verwendung sehr langer und dünner Röhren erhielt man das grüne positiv geladene Kolloid.

Es sei hier vermerkt, daß vom „rein“ chemischen Standpunkte aus der Umladbarkeit z. B. von Eiweißlösungen mit der Reaktionsänderung des Dispersionsmittels durch die Annahme einer „amphoteren“ Natur dieser Stoffe Rechnung getragen wurde (J. Loeb<sup>2)</sup>). Diese Auffassung, welche speziell für molekulardisperse Systeme ihre große Bedeutung hat, zeigt wiederum die interessanten Modifikationen, welche kolloidchemische Begriffe annehmen, wenn sie auf Dispersoide von höherem Dispersionsgrade übertragen werden, und umgekehrt. In keinem Falle ist man jedoch berechtigt, wie z. B. Sv. Arrhenius<sup>3)</sup> will, die Umladbarkeit z. B. von Eiweißkörpern in strikten Gegensatz zu den entsprechenden Erscheinungen anderer Kolloide und gröberer Dispersionen zu stellen, wie aus der vollkommenen Kontinuität dieser Vorgänge bei variierendem Dispersitätsgrade hervorgeht.

---

<sup>1)</sup> A. Schmauß, Physik. Zeitschr. 16 (1905).

<sup>2)</sup> J. Loeb, Univ. of California Publications. Physiol. 2, 149 (1904).

<sup>3)</sup> Sv. Arrhenius, Immunochemie, Leipzig 1906, 106.



Ein Einfluß der Formart der dispersen Phase auf den Ladungssinn ist bisher nicht bekannt geworden. So gibt es neben sehr zahlreichen negativen Suspensoiden auch positive. Höchstens scheint es, daß die Mehrzahl der Emulsoide positiven Charakter haben, wiewohl auch hier Ausnahmen vorhanden sind (z. B. Kieselsäure). Auch theoretisch läßt sich irgendeine Beziehung zwischen Formart und Ladungssinn nicht voraussehen. Desgleichen wissen wir nichts über einen ev. Einfluß der Temperatur auf den Ladungssinn.

#### § 49. Größe der elektrischen Ladung kolloider Phasen.

*a) Absolute und spezifische Oberfläche.* Von den Faktoren, welche die Größe des Potentialunterschiedes zwischen zwei Phasen bestimmen, erscheinen als die allgemeinsten die absolute und die spezifische Oberfläche. Denn für den Fall, daß überhaupt die Bedingungen zum Auftreten von Oberflächenpotentialen vorhanden sind, wird zunächst die entstandene elektrische Energiemenge zunehmen mit dem Wachstum der absoluten Oberflächengröße. Weiterhin aber folgt auf Grund der in § 27, c mitgeteilten Tatsachen und angestellten Überlegungen, daß die Größe der Spannungen und dementsprechend die der Spannungsdifferenz zunehmen wird mit wachsender spezifischer Oberfläche, d. h. mit zunehmender Krümmung oder Zerteilung der Phasen. Es besteht also besondere Aussicht, gerade bei Gebilden mit großer absoluter und spezifischer Oberfläche, etwa bei porösen Zellen, Membranen, Kapillarsystemen usw., aber auch bei Systemen, in denen die eine Phase kolloide Beschaffenheit besitzt, meßbare Potentialdifferenzen zu finden, wobei noch in Betracht zu ziehen ist, daß speziell feste Phasen, die mit Gasen oder Flüssigkeiten in Berührung stehen, wegen der vollkommenen Benetzung besonders geeignete Objekte darstellen. Tatsächlich finden wir denn auch die größten Potentiale in dispersen Systemen bei Molekulardispersoiden resp. in den Ladungen der Ionen. Ja die Elektronentheorie der Materie arbeitet mit Phasen von noch größeren Dispersitätsgraden, den höchsten bisher in der Wissenschaft postulierten. Und zwar bestehen nach ihr diese diskretesten Teilchen nur



aus elektrischer Energie, und die anderen Energiearten und ihre Faktoren (z. B. der Kapazitätsfaktor der kinetischen Energie, die Masse) ergeben sich erst durch Aggregationen, d. h. Dispersitätsverringerungen dieser dispersen Elektrizitätsmengen.

In kolloiden Systemen sollte man dementsprechend auch eine Steigerung der elektrischen Ladung bei Erhöhung des Dispersitätsgrades erwarten. Im speziellen sollten bei Zustandsänderungen, die mit Variationen des Dispersitätsgrades verknüpft sind, also z. B. bei Koagulationsvorgängen, Potentialänderungen auftreten. Leider liegen zurzeit kaum eindeutige Versuche in dieser Richtung vor, wennschon elektrische Vorgänge bei vielen Koagulationsvorgängen beobachtet worden sind (siehe Kap. 21 sowie § 50, a über die Abhängigkeit der katalytischen Erscheinungen von der Teilchengröße).

*b) Einfluss der Formart der dispersen Phase.* Auf experimentellem Wege hat sich die bemerkenswerte Tatsache ergeben, daß Emulsoide im allgemeinen viel weniger ausgesprochene Ladungen besitzen als Suspensoide (siehe hierzu § 22, 6). Sehr wahrscheinlich hängt diese Tatsache damit zusammen, daß Emulsoide in der Regel gegenseitige Lösungen sind, und daß infolgedessen die elektrochemischen Verschiedenheiten beider Phasen zu geringfügig sind, um größere Potentialunterschiede entstehen zu lassen. Es ist von großem theoretischen Interesse, daß es gerade ein typisches Emulsoid (Serumeiweiß) war, an dem Wo. Pauli seine bereits zitierten Untersuchungen anstellte, die u. a. das Resultat ergaben, daß sorgfältig gereinigtes (dialysiertes) Eiweiß überhaupt keine elektrische Ladung mehr erkennen läßt. Es entspricht dieser Beziehung zwischen Formart der dispersen Phase und Größe der elektrischen Ladung, daß auch grobe Emulsionen, wie z. B. die kritischen Flüssigkeitsgemische (J. Friedländer, l. c.) oder auch die kristallinen Flüssigkeiten keine elektrische Ladung von meßbarer Größe besitzen.

*c) Einfluss der Temperatur.* Wie bekannt verringert Erhöhung der Temperatur die positive Oberflächenspannung. Da diese letztere wiederum in einem antipaten Verhältnis zu einem

etwa vorhandenen elektrischen Potentialunterschied an der betreffenden Oberfläche steht, so kann man erwarten, daß die elektrischen Oberflächenpotentiale in einem Dispersoid durch Temperaturerhöhung zunehmen. Auf einige Erscheinungen, welche in der Tat in diesem Sinne zu sprechen scheinen, wird in Kap. 21 eingegangen werden.

## § 50. Verhalten kolloider Systeme gegen den elektrischen Strom.

*a) Elektrische Endosmose und Kataphorese.* Das einfachste und qualitativ demonstrativste Mittel, den elektrischen Ladungssinn und ungefähr auch die Ladungsgröße zu erkennen, besteht in der Beobachtung des Dispersoids unter dem Einfluß des elektrischen Stromes. In der Tat beruhen die meisten Ergebnisse, welche im vorhergehenden Paragraphen über den Ladungssinn kolloider Phasen mitgeteilt wurden, auf den Resultaten derartiger Versuche. Schickt man nämlich durch ein möglichst von Elektrolyten gereinigtes Dispersoid oder Kolloid einen nicht zu schwachen elektrischen Strom, so findet, allgemein gesagt, eine Bewegung oder Verschiebung der beiden sich berührenden Phasen statt. Ist die disperse Phase in sich zusammenhängend und unbeweglich (man denke z. B. an einen Tonzylinder oder an ein Quantum festen Pulvers, das durch seine Schwere zusammengehalten wird), so bewegt sich das flüssige Dispersionsmittel im elektrischen Felde durch die zusammenhängende unbewegliche Phase hindurch (elektrische Endosmose, G. Wiedemann 1852). Besteht die disperse Phase aus nicht zusammenhängenden Teilchen, wie dies für die Mehrzahl der kolloiden Lösungen charakteristisch ist, so bewegen sich umgekehrt die Teilchen der dispersen Phase unter dem Einfluß des Stromes (elektrische Kataphorese, Reuß 1809). Je nach dem Ladungssinn der Phasen findet eine Bewegung der dispersen Teilchen oder der Flüssigkeit entweder zur Kathode oder zur Anode statt, indem positive Phasen zur Kathode und negativ geladene zur Anode wandern. Man bezeichnet die ersteren daher auch als kationisch, die letzteren anionisch.

Diese interessanten Bewegungsvorgänge sind an groben Dispersoiden (Tonzellen und anderen Kapillarsystemen, groben Suspensionen usw.) entdeckt und an derartigen Systemen in der Folge auch sehr häufig und eingehend studiert worden<sup>1)</sup>. Die für die damalige Theorie des kolloiden Zustandes außerordentlich wichtige Entdeckung der kataphoretischen Wanderung kolloider Phasen verdanken wir wiederum H. Picton und S. E. Linder<sup>2)</sup>. In der Folge untersuchten F. Roever<sup>3)</sup>, A. Coehn<sup>4)</sup>, A. Lottermoser und E. von Meyer<sup>5)</sup>, R. Zsigmondy<sup>6)</sup>, W. Spring<sup>7)</sup>, K. Stoeckl und L. Vanino<sup>8)</sup>, W. B. Hardy<sup>9)</sup>, A. Lottermoser<sup>10)</sup>, J. Billitzer<sup>11)</sup>, J. C. Blake<sup>12)</sup>, W. Biltz<sup>13)</sup>, W. R. Whitney und J. C. Blake<sup>14)</sup>, A. Cotton und H. Mouton<sup>15)</sup>, Wo Pauli<sup>16)</sup>, E. F. Burton<sup>17)</sup>

<sup>1)</sup> Die außerordentlich umfangreiche Literatur über diese elektrischen Bewegungserscheinungen kann hier nicht aufgeführt werden. Vergleiche die zusammenfassenden Darstellungen in G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität, 2. Aufl. 2, 993 (1893); Winkelmann, Handb. d. Physik 3, IV, 940, 1905 (L. Graetz); G. Bredig, Ber. d. 5. intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 1904, 4, 643; J. Perrin, Journ. d. Chim. Physique 2, 601 (1904); O. D. Chwolson, Lehrb. d. Physik usw.

<sup>2)</sup> H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 61, 148 (1892).

<sup>3)</sup> F. Roever, Ann. d. Physik (3) 57, 397 (1896).

<sup>4)</sup> A. Coehn, Z. f. Elektrochem. 4, 63 (1897).

<sup>5)</sup> A. Lottermoser und E. von Meyer, J. f. prakt. Chem. (2) 56, 242 (1897).

<sup>6)</sup> R. Zsigmondy, Z. f. Elektrochem. 4, 546 (1898).

<sup>7)</sup> W. Spring, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 35, 780 (1898).

<sup>8)</sup> K. Stoeckl und L. Vanino, Z. f. physik. Chem. 30, 98 (1899).

<sup>9)</sup> W. B. Hardy, Journ. of Physiol. 24, 288 (1899).

<sup>10)</sup> A. Lottermoser, Anorgan. Kolloide. 76. Stuttgart 1901.

<sup>11)</sup> J. Billitzer, Z. f. Elektroch. 8, 638 (1902).

<sup>12)</sup> J. C. Blake, Sillim. Amer. Journ. (4) 16, 433 (1903); Z. f. anorgan. Chem. 39, 72 (1904).

<sup>13)</sup> W. Biltz, Ber. d. D. chem. Ges. 37, 1095 (1904).

<sup>14)</sup> W. R. Whitney und J. C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).

<sup>15)</sup> A. Cotton und H. Mouton, Compt. rend. 138, 1584, 1692 (1904).

<sup>16)</sup> Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 7, 531 (1906).

<sup>17)</sup> E. F. Burton, Philos. Mag. [6] 11, 425 (1906).



u. a. die Kataphorese kolloider Lösungen. Die allgemeinen Resultate dieser Untersuchungen sind folgende.

Die Geschwindigkeit der kataphoretischen Fortbewegung ist in erster Linie abhängig von dem Potentialgefälle (Volt/cm) des elektrischen Feldes und nimmt ungefähr proportional mit diesem zu. Als mittlerer Wert der absoluten Geschwindigkeit z. B. kolloider Platinteilchen kann nach The Svedberg<sup>1)</sup> bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro 1 cm ungefähr  $(2-4) \cdot 10^{-4}$  cm angegeben werden. Die Geschwindigkeit ist also ca. hundertmal so klein, als die Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung (siehe § 37). Der Einfluß des Dispersitätsgrades konnte bisher mit Sicherheit noch nicht bestimmt werden (A. Cotton und H. Mouton, l. c., W. R. Whitney und J. C. Blake, l. c.); nach W. Steubing<sup>2)</sup> sollen größere Teilchen schneller wandern als kleinere. Indessen ist die Geschwindigkeit eines dispersen Teilchens außer von der Potentialdifferenz von sehr vielen und nicht gleichsinnig variierenden Faktoren (Übergewicht, Formwiderstand, innere Reibung usw.) abhängig, so daß das Problem relativ kompliziert erscheint. Über den Einfluß der Konzentration der kolloiden Phase auf die Geschwindigkeit der Kataphorese ist nichts bekannt. Aus dem entsprechenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung sowie der Diffusion und Osmose sollte man größere kataphoretische Geschwindigkeiten bei höheren Konzentrationen erwarten. Höhere Temperatur steigert die Geschwindigkeit der Kataphorese; ob diese Wirkung nur der Verminderung der Viskosität des Dispersionsmittels durch Temperaturerhöhung zuzuschreiben ist, konnte bisher noch nicht sichergestellt werden.

Entsprechend ihrem Ladungssinn wandern sowohl Suspensioide wie Emulsoide entweder aniontisch oder kationtisch. Emulsoide zeigen ganz allgemein schwächere kataphoretische

---

<sup>1)</sup> The Svedberg, Nov. Act. Reg. Soc. Scient. Upsaliensis Ser. IV. 2, Nr. 1, 147 (1907), S. 190.

<sup>2)</sup> W. Steubing, Ann. d. Physik (4) 26, 329 (1908).

Erscheinungen als Suspensioide, desgleichen gröbere Emulsionen wie die kritischen Flüssigkeitsgemische und kristallinen Flüssigkeiten. Auf der andern Seite vermögen auch Gasbläschen in flüssigem Dispersionsmittel (G. Quincke<sup>1</sup>), ferner aber auch feste und flüssige Partikel in gasförmigen Dispersionsmitteln kataphoretische Wanderung zu zeigen (elektrischer Rauchvertilger nach Cottrell, elektrische Kondensation von Flüssigkeitsnebeln usw.). Schließlich wird die kataphoretische Geschwindigkeit sowie die Bewegungsrichtung kolloider Phasen in demselben Sinne wie ihre Ladungsgröße und ihr Ladungssinn durch Zusätze speziell durch OH'- und H'-Ion sowie durch mehrwertige Kationen beeinflusst. In der Tat sind die in § 49 geschilderten Befunde meist aus kataphoretischen Versuchen gewonnen worden. Es kann daher auf diesen Paragraphen verwiesen werden mit der Betonung, daß einer Änderung der Ladungsgröße eine entsprechende Geschwindigkeitsänderung und einer Änderung des Ladungssinnes eine Umkehr der kataphoretischen Wanderungsrichtung entspricht. —

Sodann seien noch einige kataphoretische Erscheinungen an Suspensionen und Metallsuspensoiden erwähnt, die dadurch eigentümlich sind, daß bei ihnen entweder eine Abstoßung oder eine Anziehung von beiden Polen, also in beiden Fällen eine zweifache und entgegengesetzte Bewegung stattfindet. Kataphoretische Wanderungen nach beiden Polen hin zeigen z. B. Silbersole (A. Lottermoser und E. von Meyer)<sup>2</sup>), weitgehend chlorfreie Eisenhydroxydsole (A. Coehn)<sup>3</sup>) usw. Die umgekehrte Erscheinung, welche also zu einer Ansammlung der kolloiden Phase in der Mitte des elektrischen Feldes führt, findet sich nach J. C. Blake (l. c.) bei Goldhydrosolen, nach O. Lehmann<sup>4</sup>) übrigens auch bei gröberen Suspensionen, die durch Gelatinezusatz stabilisiert worden sind. Die Theorie dieser merkwürdigen Vorgänge ist

---

<sup>1</sup>) G. Quincke, Poggend. Ann. d. Physik 113, 513 (1861).

<sup>2</sup>) A. Lottermoser und E. von Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 56, 241 (1897).

<sup>3</sup>) A. Coehn, Z. f. Elektroch. 4, 63 (1897).

<sup>4</sup>) O. Lehmann, Z. f. physik. Chem. 14, 301 (1894).

noch vollkommen unklar. Die Vermutung von Blake, daß einige der Teilchen an einer Elektrode umgeladen werden und infolgedessen die entgegengesetzte Bewegungsrichtung erlangen können, würde die Voraussetzung enthalten, daß in den ersten Stadien des Vorgangs nur eine Bewegungsrichtung vorhanden ist. Außerdem würde sich diese Erklärung nur auf die gleichzeitige Abstoßung von beiden Polen, nicht auf den entgegengesetzten Vorgang beziehen.

*b) Elektrische Leitfähigkeit kolloider Systeme.* Unter der Annahme, daß die Leitung des elektrischen Stromes in einem flüssigen System durch den Transport disperser Elektrizitätsmengen (der Ionen resp. Elektronen) stattfindet, muß auch den kolloiden Lösungen eine „Eigenleitfähigkeit“ zugesprochen werden. Denn die Tatsachen der elektrischen Kataphorese führen mit Notwendigkeit zu der Annahme, daß die dispersen Teilchen Träger von Elektrizitätsmengen sind. Allerdings werden diese elektrischen Ladungen im Vergleich zu denen der Ionen außerordentlich gering sein, namentlich wenn man den Betrag abzieht, welcher den besonders schwer vollkommen zu entfernenden elektrolytischen Verunreinigungen der meisten Kolloide zuzuschreiben ist. Es finden sich hier genau dieselben Verhältnisse wie bei der „Molekulargewichts“-Bestimmung kolloider Systeme durch Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunkterhöhung usw. Die unter den größten Kautelen gewonnenen minimalen Leitfähigkeitswerte beweisen zwar, daß den reinsten kolloiden Lösungen eine „Eigenleitfähigkeit“ zukommt, gestatten aber keinerlei Verwendung zu quantitativen oder rechnerischen Beziehungen. Leitfähigkeitsmessungen an kolloiden Lösungen stellten u. a. an C. Barus und E. A. Schneider<sup>1)</sup>, H. Picton und S. E. Linder<sup>2)</sup>, J. C. Blake<sup>3)</sup>, J. Billitzer<sup>4)</sup>,

---

<sup>1)</sup> C. Barus und E. A. Schneider, Z. f. physik. Chem. 8, 278 (1891).

<sup>2)</sup> H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 71, 568 (1897).

<sup>3)</sup> J. C. Blake, Sillim. Am. Journ. of Scienc. 16, 431 (1903).

<sup>4)</sup> J. Billitzer, Z. f. physik. Chem. 45, 307 (1903); ibidem 51, 129 (1905).



W. R. Whitney und J. C. Blake<sup>1)</sup>, J. Duclaux<sup>2)</sup>, M. Oker-Blom<sup>3)</sup>, G. E. Malfitano<sup>4)</sup>, Wo. Pauli<sup>5)</sup>, E. F. Burton<sup>6)</sup>, O. Scarpa<sup>7)</sup>, A. Lottermoser<sup>8)</sup> usw. Die eingehendsten und unter weitgehender Berücksichtigung der Fehlerquellen angestellten Versuche sind jedenfalls die von J. Duclaux, der an ca. 70 verschiedenen kolloiden Lösungen nachwies, daß auch nach weitgehender Reinigung die Leitfähigkeit mehrmals größer war als die des reinen Wassers.

### § 51. Magnetische Eigenschaften kolloider Systeme.

Von Townsend, O. Scarpa<sup>9)</sup>, E. F. Burton und P. Philipps<sup>10)</sup> u. a. ist gezeigt worden, daß sowohl Metallsuspensionen wie kolloides Eisen, Nickel, Kobalt usw. als auch, was von besonderem Interesse ist, Eisensalze, die in wässriger Lösung emulsoiden Charakter anzunehmen geneigt sind (Hydroxyde, Azetate usw.), elektromagnetisiert werden können. Diese interessanten Erscheinungen werden vielleicht am einfachsten demonstriert, wenn ein mit den betreffenden Flüssigkeiten gefülltes parallelepipedisches Glasgefäß an einem Wagebalken frei aufgehängt und gleichzeitig zwischen die Pole eines starken Elektromagneten gebracht wird. Durch Wägung der vertikalen Kraftkomponente bei Stromschluß kann sodann die Stärke der magnetischen Anziehung gemessen werden. Als allge-

---

<sup>1)</sup> W. R. Whitney und J. C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).

<sup>2)</sup> J. Duclaux, Compt. rend. 140, 1468 (1905); Koll.-Zeitschr. 3, 126 (1908).

<sup>3)</sup> M. Oker-Blom, Skand. Arch. f. Physiol. 13, 359 (1905).

<sup>4)</sup> G. E. Malfitano, Compt. rend. 143, 172 (1906).

<sup>5)</sup> Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 7, 531 (1906).

<sup>6)</sup> E. F. Burton, Philos. Mag. [6] 12, 472 (1906).

<sup>7)</sup> O. Scarpa, Il nuovo Cimento 11, 162 (1906).

<sup>8)</sup> A. Lottermoser, Z. f. physik. Chem. 60, 451 (1907); ibidem 62, 359 (1908).

<sup>9)</sup> O. Scarpa, Il nuovo Cimento 11, 80, 162 (1906).

<sup>10)</sup> E. F. Burton und P. Philipp, Proc. Cambridge Philos. Soc. 13, 260 (1906); daselbst auch die ältere Literatur.

meines Resultat dieser Untersuchungen ergab sich, daß, wie vielleicht zu erwarten war, die suspensoiden Systeme eine beträchtlich größere Magnetisierbarkeit zeigten als die emulsoiden. Ja bei ersteren konnte sogar „Residualmagnetismus“, d. h. ein Nachwirken der Elektromagnetisierung nach Unterbrechung des Stromes festgestellt werden.

Daß auch unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes in Gelatinelösungen usw. Doppelbrechung auftreten kann, wurde von H. W. Malkolm<sup>1)</sup>, A. Cotton und H. Mouton<sup>2)</sup> u. a. gezeigt.

Eine weitere magnetische Erscheinung ist die von O. Scarpa (l. c.) und H. Cotton und A. Mouton (l. c.) untersuchte magnetische Drehung der Polarisationssebene. Als allgemeines Resultat ergab sich, daß die genannten kolloiden Systeme wie das Wasser und die Metalle in nicht dispersem Zustande ein positives spezifisches Rotationsvermögen zeigen. Dies Verhalten ist u. a. ein Beweis dafür, daß die betreffenden Metalle auch in kolloider Zerteilung ihre metallische Natur weitgehend beibehalten. Sodann ist hier die außerordentlich interessante, von H. Ambronn<sup>3)</sup> gefundene Erscheinung zu erwähnen, daß Gelatineplättchen, denen durch Spannungen während des Trocknens Doppelbrechung aufgedrängt worden war (siehe § 46, b), sich im elektrischen und magnetischen Felde ähnlich orientieren wie anisotrope Kristalle.

Schließlich sei noch auf die theoretisch und speziell für das Studium der Übergangserscheinungen zwischen Molekulardispersoiden und Kolloiden wichtige Erscheinung hingewiesen, daß nach A. Cotton und H. Mouton (l. c.) auch hochmolekulare Kohlenwasserstoffe magnetische Rotation der Polarisationssebene aufweisen können.

---

<sup>1)</sup> H. W. Malkolm, Philos. Mag. 1906, 72.

<sup>2)</sup> A. Cotton und H. Mouton, Ann. de Chim. et Physique 11, 145, 289 (1907).

<sup>3)</sup> H. Ambronn, Ber. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 1891, 394.

---





#### IV. Teil.

### Spezielle Kolloidchemie.

#### B. Die Zustandsänderungen der Kolloide.

---



## Vierzehntes Kapitel:

# Allgemeine Theorie der Zustandsänderungen kolloider Systeme.

### § 52. Begriff und Systematik der Zustandsänderungen.

*a) Begriff der Zustandsänderungen.* Kolloide Systeme sind wie alle physischen Gebilde den verschiedenartigsten Änderungen infolge von Erwärmung, Elektrisierung, chemischer Beeinflussung usw. unterworfen. Viele dieser Vorgänge sind ihnen indessen gemeinsam mit homogenen und nicht dispersen Systemen, und die Erörterung dieser Erscheinungen gehört offenbar nicht in einen „Grundriß der Kolloidchemie“, sondern in die Lehrbücher der Physik, Chemie und allgemeinen physikalischen Chemie. Dagegen läßt sich von vornherein eine Gruppe von Geschehnissen erwarten, welche Kolloiden im Gegensatz oder im Unterschied zu anderen physischen Gebilden eigentümlich sein werden, und ebenfalls läßt sich a priori sagen, welche Änderungen diese charakteristischen kolloidchemischen Vorgänge ausmachen werden. Es sind dies offenbar Variationen der in § 15 angegebenen und in der Folge schon oft erörterten Hauptcharakteristika kolloider Systeme: der großen spezifischen Oberfläche oder des Dispersitätsgrades ihrer Teilphasen und der gleichmäßigen räumlichen Verteilung derselben. Derartige Änderungen des Dispersitätsgrades und der räumlichen Verteilung kolloider Phasen bezeichnen wir mit einem vortrefflichen von Wo. Pauli vorgeschlagenen Namen als „Zustandsänderungen“ kolloider Systeme.

*b) Topographische Systematik der Zustandsänderungen.* Auf rein deduktivem und schematischem Wege können wir



dann folgende vier Klassen möglicher Zustandsänderungen voraussagen:

I. Änderungen des Dispersitätsgrades ohne gleichzeitige Aufgabe der homogenen räumlichen Verteilung;

II. Änderungen des Dispersitätsgrades mit gleichzeitiger Aufgabe der homogenen räumlichen Verteilung;

III. Änderungen der Homogenität der räumlichen Verteilung ohne gleichzeitige Änderungen des Dispersitätsgrades;

IV. Änderungen der Homogenität der räumlichen Verteilung mit gleichzeitiger Änderung des Dispersitätsgrades.

Augenscheinlich fällt indessen die vierte mögliche Klasse von Zustandsänderungen praktisch zusammen mit der zweiten, obschon man theoretisch je nachdem, ob die Änderungen des Dispersitätsgrades oder die der Homogenität der räumlichen Verteilung der Phasen die primären Vorgänge sind, berechtigt ist, die genannten zwei Klassen zu unterscheiden. So kann z. B. eine Verringerung des Dispersitätsgrades, d. h. eine Größenzunahme der einzelnen Teilchen vielfach sekundär ein vollständiges Aufgeben der räumlich gleichmäßigen Verteilung der Phasen zur Folge haben, wie es z. B. bei den Koagulationsvorgängen die Regel ist. Andererseits kann durch eine Änderung in der Gleichmäßigkeit der Verteilung der dispersen Phase z. B. durch Zentrifugieren oder durch „Adsorption“ (siehe Kap. 20) als Folgeerscheinung eine Koagulation, d. h. im besonderen eine Oberflächenverkleinerung auftreten.

Berücksichtigt man weiterhin, daß die bezeichneten Änderungen sowohl im positiven wie im negativen Sinne verlaufen können, d. h. daß sowohl Vergrößerungen als auch Verringerungen von Dispersitätsgrad und Homogenität der räumlichen Verteilung möglich sind, und zieht man endlich die Formart der dispersen Phase mit in Betracht, so erhält man folgende deduktive Tabelle der möglichen Zustandsänderungen kolloider Systeme:

I. Änderungen des Dispersitätsgrades *ohne* gleichzeitige Aufgabe der homogenen räumlichen Verteilung.

- A. *Zunahmen* des Dispersitätsgrades (Entstehung kolloider Systeme durch „Dispersion“ grober Dispersionen);
  - 1. bei Suspensoiden (chemische „Dispersionsmethoden“ usw.);
  - 2. bei Emulsoiden (dito; Quellungserscheinungen).
- B. *Abnahmen* des Dispersitätsgrades (Entstehung kolloider Systeme durch „Kondensation“ molekular- und iondisperser Systeme);
  - 3. bei Suspensoiden (chemische Kondensationsmethoden, Einflüsse minimaler, nicht koagulierender Elektrolytzusätze usw.);
  - 4. bei Emulsoiden (dito; Gelatinierungserscheinungen).
- II. Änderungen der Homogenität der räumlichen Verteilung *ohne* gleichzeitige Änderungen des Dispersitätsgrades.
  - C. *Lokale Konzentrationserhöhungen* („reine“ positive Adsorptionsvorgänge ohne sekundäre Koagulationserscheinungen);
    - 5. bei Suspensoiden;
    - 6. bei Emulsoiden.
  - D. *Lokale Konzentrationserniedrigungen* (negative Adsorptionsvorgänge);
    - 7. bei Suspensoiden;
    - 8. bei Emulsoiden.
- III. *Gleichzeitige* Änderungen von Dispersitätsgrad und Homogenität der räumlichen Verteilung.
  - E. *Zunahmen* des Dispersitätsgrades *und* der Homogenität der räumlichen Verteilung (Entstehung kolloider Systeme aus makroheterogenen nicht dispersen Gebilden: kolloide Auflösung);
    - 9. bei Suspensoiden;
    - 10. bei Emulsoiden.
  - F. *Abnahmen* des Dispersitätsgrades *und* der Homogenität der räumlichen Verteilung (Koagulationsvorgänge);

11. bei Suspensoiden;

12. bei Emulsoiden.

G. Zunahmen des Dispersitätsgrades und Abnahmen der Homogenität der räumlichen Verteilung.

H. Abnahmen des Dispersitätsgrades und Zunahmen der Homogenität der räumlichen Verteilung.

Für zwölf dieser allgemeinen Klassen von Zustandsänderungen sind Beispiele bekannt und dementsprechend auch angeführt worden; über die näheren Eigentümlichkeiten dieser Vorgänge ist in den folgenden Paragraphen einzusehen. Für die Klassen G und H sind zurzeit keine Beispiele möglich.

*c) Energetische und praktische Systematik der Zustandsänderungen.* Ein weiteres Klassifikationsprinzip würde sich unter Zugrundelegung der Energiearten, welche diese Zustandsänderungen hervorrufen, entwickeln lassen. Denn wie von vornherein anzunehmen ist, im folgenden Paragraphen aber näher erörtert werden wird, sind außer Konzentration und variierender Temperatur auch noch mechanische Faktoren der verschiedensten Art, kinetische, chemische, elektrische, strahlende Energie usw. imstande, Zustandsänderungen kolloider Systeme einzuleiten, und die betreffenden Vorgänge werden vielfach weitgehend durch die Eigentümlichkeiten dieser Energiearten charakterisiert. In der Tat treten auch bei der praktischen und experimentellen Behandlung der Zustandsänderungen in Kolloiden diese Faktoren derart in den Vordergrund, daß ihre Hervorhebung zu Klassifikationszwecken als unumgänglich erscheint, gleichzeitig aber auch wesentlich die Anschaulichkeit einer Systematik der Zustandsänderungen fördert. Speziell bei den am meisten erforschten Zustandsänderungen, den Koagulationsvorgängen, hat sich schon jetzt auf rein induktivem Wege eine Gruppierung nach der allgemeinen Beschaffenheit der Faktoren, welche diese Vorgänge hervorrufen, der „Koagulatoren“, ergeben. Es soll daher im vorliegenden Buche eine kombinierte Systematik der Zustandsänderungen kolloider Systeme durchgeführt werden. Die großen mit I—III bezeichneten „topographischen“ Klassen von Zustandsänderungen sollen beibehalten werden; innerhalb



dieser Klassen wird aber die Einordnung der Erscheinungen gemäß den Energiearten, die in ihnen die Hauptrolle spielen, erfolgen.

Man ersieht leicht bei einem flüchtigen Überblick über die in diesem Sinne möglichen Kombinationen, von wie außerordentlich großer Mannigfaltigkeit die Zustandsänderungen in kolloiden resp. überhaupt dispersen Systemen sind. Aus den folgenden Paragraphen wird sich weiterhin ergeben, daß diese verschiedenen „Sorten“ von Vorgängen noch keineswegs alle mit genügender Ausführlichkeit untersucht worden sind, sondern daß neben relativ genau bekannten Zustandsänderungen Erscheinungen theoretisch denkbar sind, von deren tatsächlichen Existenz z. Z. kaum etwas bekannt ist. Auch diesem Umstande hat die praktische Systematik der Zustandsänderungen dadurch Rechnung zu tragen, daß sie die Besprechung der am besten bekannten Erscheinungen in den Mittelpunkt der einzelnen Kapitel stellt.

### § 53. Allgemeine Energetik der Zustandsänderungen.

Versucht man, sich über die allgemeine oder qualitative Energetik der kolloiden Zustandsänderungen klar zu werden, so erweist sich eine Sonderbetrachtung der zwei großen Arten von Zustandsänderungen, der Änderungen des Dispersitätsgrades und der Änderungen der Homogenität der räumlichen Verteilung der Phasen als zweckmäßig.

*a) Qualitative Energetik der Dispersitätsgradsänderungen.* Zum Eintreten der Änderungen des Dispersitätsgrades oder der spezifischen Oberfläche der Systemkomponenten ist offenbar das Auftreten freier Oberflächenenergien resp. freier Oberflächenspannungen notwendig. Denn definitionsgemäß können absolute Oberflächengrößen sowie spezifische Oberflächenwerte bei konstantem Volum nur durch Freiwerden resp. Freimachen von Oberflächenenergien verändert werden. Auch z. B. das mechanische Zerdrücken eines festen Körpers besteht u. a. auch in einer Vergrößerung der absoluten wie spezifischen Oberfläche, und im strengen Sinne muß man auch hier von einer (teilweisen) Umwandlung von Volumenergie

in Oberflächenenergie, von positivem Druck in positive Oberflächenspannung reden. Das vielleicht etwas Ungewohnte dieser Auffassung erklärt sich daraus, daß die entstehende positive Oberflächenspannung bei festen Körpern wegen deren großen inneren Reibung in der Regel (bei nicht zu hohen Drucken) nicht zur Ausbildung von Kugel- usw. Flächen führt, sondern daß die Gestalt der entstehenden Bruch- resp. „Druck“-Stücke von der „Struktur“ des festen Körpers bestimmt wird. Daß es sich indessen auch hier um wohlbestimmte Minimalflächen wenn auch von komplizierterer Natur als bei Flüssigkeiten handelt, geht aus der bekannten Charakteristik und Reproduzierbarkeit der Formen der Teilstücke, welche bei der Druckbeanspruchung z. B. von Zementwürfeln, Eisenstücken usw. entstehen, mit überzeugender Deutlichkeit hervor.

Wir können nun Zustandsänderungen unterscheiden, in denen Vergrößerungen, und solche, in denen Verkleinerungen des Dispersitätsgrades eintreten. In ganz entsprechender Weise existieren denn auch, wie in § 25 erörtert wurde, zwei Oberflächenenergien von gegensätzlichen Eigenschaften. Es ist wesentlich zu beachten, ob die bezeichneten Zustandsänderungen in zweiphasigen oder in mehrphasigen, insbesondere dreiphasigen Systemen stattfinden. Wie in § 25, c gezeigt wurde, können bereits in zweiphasigen Systemen durch Umwandlung von Wärme, elektrischer, chemischer usw. Energie positive und negative Oberflächenspannungen entstehen, die beim Vorhandensein einer genügend kleinen innern Reibung beider Grenzphasen zu entsprechenden Dispersitätsänderungen führen. Besonders häufig und umfangreich sind indessen die Oberflächenvariationen, die durch Einführung einer dritten Phase in kolloide Systeme stattfinden. Dabei kann diese dritte Phase sowohl nicht dispersen, grob dispersen, kolloiden und schließlich auch molekular- und iondispersen Charakter haben, ja die Zustandsänderungen, welche durch die Wirkung der letztgenannten Zusätze hervorgerufen werden, sind vielleicht die am längsten bekannten und am ausführlichsten untersuchten Änderungen des Dispersitätsgrades kolloider Systeme. Weiterhin können diese eingeführten dritten Phasen ihrerseits wieder

auf mechanischem oder elektrischem, chemischem usw. Wege zu einer Oberflächenvariation führen. So sei hier erinnert an die mechanische Ausbreitung (Oberflächenvergrößerung) einer Flüssigkeit zwischen zwei anderen Phasen, an die Niederschlagsbildung (Kornvergrößerung + Aufgabe der homogenen räumlichen Verteilung) von dispersen Systemen aller Grade durch chemische Veränderung der dispersen Phase usw. Die Existenz zweier Arten von Oberflächenenergie und die verschiedenen Beziehungen beider Oberflächenenergien zu anderen Energiearten gestattet also eine außerordentliche Mannigfaltigkeit der Bedingungen, welche Änderungen des Dispersitätsgrades kolloider Systeme zur Folge haben können.

*b) Qualitative Energetik der Änderungen der räumlichen Verteilung der Phasen.* Damit in einem gegebenen kolloiden System, allgemein in jedem Dispersoid eine Änderung in der räumlichen Verteilung der Teilvolumina der dispersen Phase stattfinden kann, ist das Auftreten von Bewegungen der Teilchen, m. a. W. die Entstehung kinetischer Energie notwendig. Denn jede lokale Konzentrationsveränderung des Systems (z. B. bei der Adsorption, beim Zentrifugieren usw.: siehe später) kann notwendigerweise nur dadurch zustande kommen, daß auf irgendwelche Weise die dispersen Teilchen an die betreffenden Stellen hin oder von ihnen weg bewegt werden. Diese Überlegung zeigt weiterhin, daß die kinetische Energie, welche zu Änderungen in der Verteilung der Phasen führt, nicht z. B. dadurch wirken kann, daß sie nur die Geschwindigkeit der sowieso in kolloiden Systemen vorhandenen Bewegungserscheinungen (der Brownschen Bewegung) erhöht. Vielmehr ergibt sich als zweite allgemeine Bedingung für das Zustandekommen von Konzentrationsdifferenzen in einem kolloiden System, daß die auftretende oder eingeführte kinetische Energie der dispersen Teilchen ein Gefälle besitzt, d. h. stetig gerichtet ist, und damit zum Auftreten von Richtungsbewegungen der Teilchen Anlaß gibt. Auch hier können die Energiequellen dieser kinetischen Energie sehr verschiedener Natur sein, und weiterhin können sowohl in zwei- wie in dreiphasigen Systemen derartige Richtungs-



bewegungen eintreten. Je nach der Energieart, welche sich in kinetische Energie umwandelt, können wir unterscheiden mechanische Richtungsbewegungen (Diffusion, Osmose, Sink-, Auftrieb- und Zentrifugalbewegungen), elektrische Richtungsbewegungen (Kataphorese), Thermo- und Photodromie usw. Eindeutige Fälle von Richtungsbewegungen infolge von chemischen Änderungen sind kaum bekannt<sup>1)</sup>; dies entspricht der allgemeinen Seltenheit direkter Umwandlungen von chemischer in mechanische Energiearten. Als Beispiel für das Entstehen von Richtungsbewegungen durch Zusatz einer dritten Phase sei das Verhalten des Paulischen neutralen Eiweißes angeführt (siehe § 48—50), welches im elektrischen Felde erst nach Zusatz von  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ion wandert.

*c) Adsorptions- und Oberflächenspannungsbewegungen.* Schließlich sei hier noch kurz auf zwei Arten von Richtungsbewegungen hingewiesen, die in vielen Beziehungen eine besondere Stellung einnehmen. Die eine Art von Bewegungen ist charakteristisch für das Zustandekommen von Konzentrationserhöhungen oder -erniedrigungen disperser Systeme an der Oberfläche einer dritten, speziell festen Phase. Die Endresultate derartiger Bewegungen sind die sog. Adsorptionserscheinungen in dreiphasigen Systemen (siehe Kap. 20). Damit derartige Variationen der Oberflächenkonzentrationen in dispersen Systemen zustande kommen, ist offenbar eine Bewegung der dispersen Teilchen zur Oberfläche hin notwendig. Allerdings muß man sich bezüglich des näheren Mechanismus dieser Richtungsbewegungen unter dem Einflusse einer adsorbierenden Oberfläche zurzeit mit theoretischen Vorstellungen begnügen. Am nächstliegenden erscheint es anzunehmen, daß die dispersen Teilchen, welche sich von vornherein in der „molekularen“ Oberflächenschicht befinden, dort in ihrer Bewegung

---

<sup>1)</sup> Es wird hier abgesehen von den Bewegungen infolge von Oberflächenspannungsänderungen durch chemische Einflüsse, wie sie z. B. Quecksilbertropfen in einem Gemisch von festem Kaliumbichromat wenig Schwefelsäure zeigen. Siehe hierzu diesen Paragraphen, Abschnitt c.

einseitig gehemmt werden. Und zwar erscheint, wie das „Festhalten“ der adsorbierten Teilchen zeigt, die von der Oberfläche in die Tiefe des Dispersoids gerichtete Bewegungskomponente aufgehoben. Hierdurch wird, wie aus der Abhängigkeit der Brownschen Bewegung von der Konzentration hervorgeht, das Gleichgewicht in dem Sinne gestört, daß die den adsorbierten Teilchen benachbarten Partikel ein stärkeres Bewegungsmoment in der Richtung zur Oberfläche hin erhalten. Diese werden dort ebenfalls einseitig festgehalten, und der beschriebene Vorgang wiederholt sich so oft, bis die für den betreffenden Adsorptionsvorgang charakteristische Konzentrationserhöhung in der Oberfläche erreicht ist. Diese theoretischen Vorstellungen gelten zunächst für positive Adsorptionsvorgänge; die Modifikationen dieser Anschauungen für negative Adsorptionen, d. h. Konzentrationserniedrigungen in Oberflächen ergeben sich ohne weiteres. Aus der Tatsache, daß es neben mechanischer auch elektrische, chemische usw. Adsorption gibt (siehe § 83 u. 84), folgt, daß die Energien, durch deren Umwandlung die vertikal zur Oberfläche gerichteten Bewegungskomponenten entstehen, von verschiedener Art sein können.

Eine zweite spezielle Art von Richtungsbewegungen sind die Bewegungen infolge des Auftretens positiver und negativer Oberflächenspannungen. Jede Variation in der Größe oder der Krümmung einer physischen Oberfläche ist notwendigerweise mit Bewegungsvorgängen der Phasen, deren Berührungsfläche sich ändert, verknüpft. In diesem Sinne sind offenbar auch alle Änderungen des Dispersitätsgrades kolloider Phasen stets von Bewegungserscheinungen begleitet. Tritt nun die Energie, durch deren Umwandlung die zur Variation des Dispersitätsgrades nötige Oberflächenenergie freigemacht wird, nicht in diffuser oder relativ homogener räumlicher Verteilung in das System ein, sondern beginnt die Änderung des Dispersitätsgrades lokal in irgendeiner Form, so werden die Oberflächenvariationen in entsprechende Richtungen erfolgen. Beispiele für derartige gerichtete Oberflächenänderungen finden sich in großer Zahl unter den Koagu-

lationsprozessen (siehe Kap. 21). Einer diffusen, d. h. äußerlich nicht gerichteten Oberflächenspannungsbewegung würden die Koagulationen durch molekular- und iondisperse Phasen entsprechen. Auf der andern Seite sind die Koagulationsvorgänge an nicht oder grobdispersen festen, flüssigen und gasförmigen Oberflächen (siehe Kap. 21), wie sie im Gefolge der Adsorptionsvorgänge auftreten, gerichtete Oberflächenspannungsbewegungen. Biologisch sehr wichtige gerichtete Oberflächenspannungsbewegungen sind die sogenannten „lokalisierten und orientierten Koagulationen in Emulsoiden“ (M. H. Fischer und Wo. Ostwald)<sup>1)</sup>, wie sie z. B. dann auftreten, wenn man einen molekulardispers wirksamen Koagulator (z. B. ein Salzkriställchen) von einem Mittelpunkt aus in das Kolloid hineindiffundieren läßt usw.<sup>2)</sup> Ganz allgemein läßt sich sagen, daß bei Koagulationen durch Zusatz dritter Phasen stets gerichtete Oberflächenspannungsbewegungen entstehen werden, falls die koagulierenden Phasen nicht molekular- oder iondispers sind. In reinen Zweiphasensystemen können durch lokalisierte Temperaturvariation, Elektrisierung usw. entsprechende gerichtete Änderungen des Dispersitätsgrades hervorgerufen werden.

#### § 54. Zustandsänderungen und Formart der dispersen Phasen.

*a) Verschmelzen flüssiger und fester Teilchen.* Von vornherein lassen sich prinzipielle Unterschiede zwischen den Zustandsänderungen von Suspensoiden und denen von Emulsoiden nicht voraussehen. Denn offenbar sind sowohl feste als flüssige Phasen einerseits einer Änderung ihrer räumlichen Verteilung, andererseits einer Variation ihrer spezifischen Oberfläche in

---

<sup>1)</sup> M. H. Fischer und Wo. Ostwald, Pflügers Arch. f. Physiol. 106, 229 (1905).

<sup>2)</sup> Siehe über derartige gerichtete Oberflächenspannungsbewegungen u. a. auch die eingehenden ausgezeichneten Studien von L. Rumbler, Arch. f. Entwicklungsmechanik 16, 526 (1903); ferner auch Z. f. allgem. Physiol. (Verworn) 1, 183 (1902); ibidem 2, 279 (1902).



zweierlei Sinne fähig. Indessen läßt sich doch schon von theoretischen Gesichtspunkten aus auf eine gewisse Verschiedenheit der Zustandsänderungen von Suspensoiden und Emulsoiden hinweisen, beim Vergleich nämlich der Verringerungen des Dispersitätsgrades resp. der Teilchenvergrößerungen in beiderlei Systemen. Eine derartige Zustandsänderung flüssiger disperser Teilchen tritt in den charakteristischsten Fällen in Form einer Verschmelzung zu größeren Tröpfchen auf. Bei der Kornvergrößerung von festen dispersen Teilchen kann, wenn Molekulardispersoide zunächst beiseite gelassen werden, nur ein Aneinanderlegen der kleineren Teilchen zu größeren stattfinden, wobei entsprechend der geometrischen Gestalt der letzteren die Berührungsflächen unvollständig sein müssen. Diese Verschiedenheit in der Dispersitätsgradverminderung bei Suspensoiden und Emulsoiden muß theoretisch in allen den Fällen bestehen, in welchen die dispersen Teilchen eines Suspensoides tatsächlich die Eigenschaften fester Körper haben, d. h. u. a. der Fähigkeit entbehren, bei einfacher Berührung ohne äußere Energiezufuhr zu verschmelzen. Nun ist indessen schon in § 24 darauf hingewiesen worden, daß sich die Eigenschaften fester Körper bei sehr großen Zerteilungen wegen der zunehmenden Rolle der Oberflächenenergien allgemein ändern müssen, und daß möglicherweise die bei nicht dispersen festen Körpern minimale freie Oberflächenspannung in diesem Gebiete so ansehnliche Werte erreichen kann, daß sie die große innere Reibung der festen Teilchen überwinden und eine vollkommenere Berührung herbeiführt. Es sei hier z. B. an die Verschmelzbarkeit der ersten in Lösungen oder Schmelzen auftretenden, kugelförmigen oder doch „abgerundeten“ Kriställchen erinnert usw. (siehe § 24, c). Sodann kommt die unzweifelhafte Tatsache hinzu, daß auch feste disperse Teilchen sich, selbst überlassen, unter dem Einflusse noch unbekannter Faktoren in gesetzmäßiger Weise zueinander orientieren, so daß dementsprechend auch die Wahl der gegenseitigen Berührungsflächen und der Umfang derselben nicht vollkommen zufällig erscheint, sondern ähnlich wie bei der Verschmelzung flüssiger Teilchen in gewissem Sinne gerichtet

ist. So treten bei Tonsuspensionen, wie schon W. Brewer<sup>1)</sup> fand, beim Absetzen merkwürdige Schichtungen aus größeren und kleineren Teilchen in verschiedenen Konzentrationen auf, ein Verhalten, daß anscheinend nur durch eine von der Schwerkraft weitgehend unabhängige spezifische Orientierung oder „Anziehung“ der Teilchen erklärt werden kann. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß man aus den umfangreichen Arbeiten von O. Bütschli<sup>2)</sup> und G. Quincke<sup>3)</sup> reichliches experimentelles Beweismaterial für die Ansicht entnehmen kann, daß das Aneinanderlegen der Teilchen in Suspensoiden bei Verringerungen des Dispersitätsgrades von Gesetzen geregelt ist, die denen der Oberflächenspannung sehr ähnlich sein müssen, da sie zu weitgehend analogen Anordnungen führen. Fällt endlich die kolloide Phase in kristallinischer Form aus, wie dies nicht selten der Fall ist, so offenbart sich das Vorhandensein derartiger richtender, im engsten Zusammenhang mit der positiven Oberflächenspannung stehender Faktoren mit überzeugender Deutlichkeit.

*b) Eigentümlichkeiten der Dispersitätsvariationen bei Emulsoiden.* Die Dispersitätsvariationen emulsoider Systeme weisen in der Regel eine Anzahl von Eigentümlichkeiten auf, die theoretisch und von vornherein nicht allgemein bei Systemen von der Zusammensetzung Fl+Fl zu erwarten sind, welche sich aber gerade bei den typischen emulsoiden Kolloiden von außerordentlicher Verbreitung und entsprechender

---

<sup>1)</sup> W. Brewer, Sillimans Amer. J. of Science [3], 29, 1885; siehe auch C. Barus, Bull. of the U. S. Geolog. Survey Nr. 36, 508 (1886) und G. Quincke, Verh. Ges. D. Naturf. 1898, 26.

<sup>2)</sup> O. Bütschli, siehe die bereits S. 110 zitierten Schriften, spez. „Untersuchungen über Strukturen“, Leipzig 1898. Kap. V usw.

<sup>3)</sup> G. Quincke, Verh. d. Heidelberg. naturh. Ver. N. F. 7, 97 (1901); Annal. d. Physik [4], 7, 57 (1902); ibid. [4], 7, 631, 701 (1902); Verh. d. D. physik. Ges. 4, 46 (1902); Annal. d. Physik [4], 9, 1, 793, 969 (1902); ibid. [4], 10, 478, 673 (1903); ibid. [4], 12, 1165 (1903) usw. — Nach diesem Autor sollen Suspensioide wie Arsentrisulfid- oder Schwefelhydrosol ebenfalls zunächst in „Tröpfchenform“ ausfallen, woraufhin weitere Veränderungen des Niederschlags eintreten.

Wichtigkeit erwiesen haben. Diese Eigentümlichkeiten beruhen auf der theoretisch wie experimentell weitgehend sichergestellten Tatsache, daß die beiden Phasen der Mehrzahl der bekannten Emulsoide gegenseitige kolloide Lösungen sind (siehe § 22, 7), deren Konzentrationen voneinander, von der Temperatur usw. weitgehend abhängig ist (siehe § 74). Es ist m. a. W. nicht möglich ein Emulsoid z. B. zu verdünnen, ohne daß nicht gleichzeitig eine Zustandsänderung der dispersen flüssigen Phase, nämlich eine Dispersitätsvergrößerung und Konzentrationserhöhung derselben stattfindet. Die experimentellen Gründe für die Angemessenheit dieser Konstatierung werden weiter unten (§ 74) vorgebracht werden. Aus diesem speziellen Verhalten der meisten Emulsoide ergibt sich augenscheinlich eine außerordentliche Leichtigkeit oder Häufigkeit von Zustandsänderungen innerhalb dieser Systeme, und zweifellos ist diese große physikalisch-chemische Variabilität ein Grund u. a. dafür, daß wir die feinen und variablen Lebenserscheinungen ausschließlich an emulsoiden Systemen beobachten.

Diese Eigentümlichkeit der Emulsoide, die außerordentlich engen Beziehungen zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, äußert sich in besonders auffallender Weise bei den Verringerungen des Dispersitätsgrades resp. bei den Koagulationsvorgängen. Da auf diese Vorgänge später ausführlich eingegangen werden wird, soll hier nur hervorgehoben werden, daß bei der Koagulation durch Zusatz oder überhaupt Mitwirkung dritter Phasen regelmäßig (soweit bekannt) eine starke Konzentrationserhöhung der dispersen Phase stattfindet, derart, daß nur in relativ seltenen Fällen eine Entmischung in Form zweier zusammenhängender Flüssigkeitsschichten erfolgt. Vielmehr tritt die stark konzentrierte disperse Phase in Form von Tröpfchen auf, die ihrerseits zu Netzen, Waben usw. verschmelzen; jedoch ist die Konzentration und entsprechend die innere Reibung dieser Tröpfchen eine so große, daß die vorhandene freie Oberflächenspannung derselben nicht genügt, um ein freiwilliges Verschmelzen bei Berührung hervorzurufen. Vermindert man während der Koagulation oder kurz hinterher



die innere Reibung der koagulierten Flüssigkeitsphase, z. B. durch geringe Temperaturerhöhung, so gelingt es, wie K. Spiro<sup>1)</sup> fand, in manchen Fällen ein vollkommenes Verschmelzen zu einer einheitlichen Flüssigkeitsschicht zu veranlassen (siehe auch § 66, d, 2).

### § 55. Stöchiometrie der Zustandsänderungen.

Vielleicht die überwiegende Mehrzahl der Zustandsänderungen kolloider Systeme wird durch Einführung einer dritten Phase von wechselndem Dispersitätsgrade hervorgerufen. Eine besonders große Rolle spielen die Wirkungen molekular- und iondisperser Zusätze; außerdem sind diese letzteren besonders eingehend untersucht worden. Man kann nun versuchen, die verschiedene Wirksamkeit verschiedener Zusätze auf Sinn und Umfang der Zustandsänderungen zu ordnen und mit der chemischen Zusammensetzung oder Charakteristik der Zusätze zu verknüpfen. Bei der engen Verwandtschaft der einzelnen Gruppen von Zustandsänderungen untereinander — handelt es sich doch immer entweder um Änderungen des Dispersitätsgrades oder um Änderungen der Homogenität der räumlichen Verteilung der dispersen Phase — kann man schon von vornherein erwarten, daß sich dieselben Reihen in bezug auf den Wirkungsgrad verschiedener Stoffe vielfach wiederfinden werden. Zieht man fernerhin auch den Einfluß derselben Zusätze auf die Eigenschaften molekular- und iondisperser Systeme mit in die Betrachtung, so ergibt sich auf Grund dieser stöchiometrischen Beziehungen ein neuer Weg, um tiefere Einblicke in die speziellere Dynamik der Zustandsänderungen zu gewinnen. In der Tat ist mehrfach, so von F. Hofmeister<sup>2)</sup>, Wo Pauli<sup>3)</sup>, K. Spiro<sup>4)</sup>, R. Höber<sup>5)</sup>, E. Mayr<sup>6)</sup>, H. Freund-

<sup>1)</sup> K. Spiro, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 4, 305 (1904).

<sup>2)</sup> F. Hofmeister, Arch. f. exper. Pharmak. 25, 13 (1888); *ibid.* 28, 210 (1891) usw.

<sup>3)</sup> Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 2, 1 (1902); *ibid.* 3, 225 (1903); *ibid.* 5, 27 (1904); *ibid.* 6, 233 (1905) usw.

<sup>4)</sup> K. Spiro, *ibid.* 4, 300 (1903).

<sup>5)</sup> R. Höber, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 106, 599 (1905).

<sup>6)</sup> E. Mayr, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 7, 548 (1906).

lich<sup>1)</sup> u. a. auf derartige Parallelen hingewiesen und eine Zusammenstellung der stöchiometrischen Beziehungen zwischen Wirkungssinn und -grad einerseits, Zustandsänderungen kolloider Systeme usw. andererseits vorgenommen worden. In den Arbeiten der fünf erstgenannten Autoren (sämtlich Physiologen) finden sich auch, was nebenbei bemerkt sei, eine große Anzahl von biologischen Vorgängen aufgezählt, welche ebenfalls in konformer Weise die stöchiometrischen Beziehungen zeigen, die sich zwischen Wirkungssinn und -grad und chemischem Charakter der Zusätze bei Kolloiden und Molekulardispersoiden finden.

Was zunächst die Wirkungen der Nichtelektrolyte anbetrifft, so lassen sich aus Mangel an eingehenderen Untersuchungen zurzeit noch keine allgemeineren stöchiometrischen Beziehungen aufstellen. In der Regel stehen die Nichtelektrolyte den Elektrolyten in bezug auf Wirksamkeit nach. Doch ist es nicht den Tatsachen entsprechend, wenn die Angabe gemacht wird, daß die ersteren überhaupt nicht imstande sind in Kolloiden Zustandsänderungen hervorzubringen. Es sei nur daran erinnert, daß z. B. Alkohole sowohl Suspensioide wie auch Emulsoide vollständig zu koagulieren imstande sind (siehe Kap. 21). Auf die Stöchiometrie der Adsorptionsvorgänge in molekular-dispersen nichtleitenden Systemen wird später eingegangen werden, da die hier zutage tretenden Beziehungen nur für ein relativ spezielles Gebiet gelten.

Auf der andern Seite spielen Elektrolytzusätze eine außerordentlich wichtige Rolle bei den Zustandsänderungen kolloider Systeme. Speziell das Studium der Neutralsalzwirkungen hat bereits sehr interessante und weitgehende stöchiometrische Gesetzmäßigkeiten ergeben. Es ist dabei zu unterscheiden zwischen den Wirkungen der Salze auf Suspensioide und den Einflüssen derselben auf Emulsoide. Während die ersteren Wirkungen zweifellos elektrischer Natur sind, spielt die elektrische Ladung bei den letzteren Erscheinungen nicht oder nur in untergeordnetem Maße eine Rolle (siehe hierzu § 49, b).

---

<sup>1)</sup> H. Freundlich, Z. f. physik. Chem. 57, 385 (1907).

In entsprechender Weise kann man von vornherein vermuten, daß bei den Zustandsänderungen der Suspensioide die elektrochemischen Charakteristika speziell Ladungssinn und Wertigkeit der Ionen hervortreten werden, während umgekehrt bei den Emulsoiden die chemische Eigenart der Elektrolyte die Hauptrolle spielen wird.

Diese Folgerungen entsprechen in der Tat der Erfahrung. Betrachten wir zunächst die Beziehungen zwischen der elektrochemischen Natur der Ionen und ihrer Wirkung auf suspensioide Systeme, so ergibt sich als erste Gesetzmäßigkeit die Tatsache, daß nur solche Ionen, die entgegengesetzt zu der dispersen Phase geladen sind, imstande sind, lokale Konzentrationsänderungen und insbesondere Variationen des Dispersitätsgrades hervorzurufen (Hardysche Regel; siehe Kap. 21). Positiv geladene kolloide Phasen werden also fast oder ganz ausschließlich von Anionen, negative Kolloide nur von Kationen beeinflusst. Bei gleichsinnig geladenen Ionen steigt die Wirksamkeit der Ionen schnell mit ihrer Wertigkeit, d. h. mit der Anzahl ihrer elektrischen Ladungen (Schulzesche Regel; siehe Kap. 21). Gleichwertige Ionen zeigen untereinander nur unwesentliche Unterschiede. Daß indessen feinere Differenzen und spezifische Ionenwirkungen auch hier auftreten können, wird sich aus der Besprechung der Zustandsänderungen von Systemen, die eine Mittelstellung zwischen Suspensoiden und Emulsoiden einnehmen, ergeben.

Auf der andern Seite hat das Studium der Zustandsänderungen der Emulsoide unter dem Einfluß der Salze die wichtige Tatsache ergeben, daß die Gesamtwirkung sich additiv aus den Einzelwirkungen beider Ionen zusammensetzt. (Paulische Regel.) Dieser Einfluß der einzelnen Ionen ist derart spezifisch und voneinander unabhängig, daß man sogar antagonistische Ionenwirkungen beobachten kann (Wo. Pauli), derart, daß z. B. das Kation eines Salzes eine gegebene Zustandsänderung begünstigt, während das Anion sie hemmt usw. Beim Vergleich der Wirkungen der einzelnen Ionen untereinander finden sich folgende charakteristische Reihen, die sog. Hofmeisterschen „Ionenreihen“.



Anionen:  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{PO}_4''$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{CNS}'$ ;

Kationen:  $\text{Li}\cdot$ ,  $\text{Na}\cdot$ ,  $\text{K}\cdot$ ,  $\text{NH}_4\cdot$ .

Durch Einwirkung der Anionen in der gegebenen Reihenfolge wird bei Emulsoiden

erhöht: die Löslichkeit (der Dispersitätsgrad), die zur Koagulation (Dispersitätsgradverringering) nötige Konzentration, die maximale Quellbarkeit und die Quellungsgeschwindigkeit, die Koagulationstemperatur der Eiweißkörper usw. [In gleicher Reihenfolge wächst die Diffusionsgeschwindigkeit der betreffenden Ionen, die Kompressibilität ihrer Lösungen usw.];

erniedrigt: die Koagulierbarkeit, die innere Reibung, die Gelatinierungstemperatur und -geschwindigkeit, die Elastizität der Gallerten usw. [In Molekulardispersoiden nimmt in dieser Reihenfolge ab die Oberflächenspannung, die innere Reibung, die elektrische Leitfähigkeit, die Löslichkeitserniedrigung anderer molekulardispers gelöster Stoffe, das Dichtemaximum wässriger Lösungen, die Dampfdruckerniedrigung konzentrierter wässriger Lösungen, der fördernde Einfluß der genannten Anionen auf eine ganze Anzahl chemischer Reaktionen: Esterkatalyse, Zuckerinversion, Dissoziation schwacher Säuren usw.]

Die spezifischen Einflüsse der Kationen sind bei weitem noch nicht so eingehend untersucht worden wie die der Anionen. Immerhin hat sich ergeben, daß durch Einwirkungen der Kationen in der gegebenen Reihenfolge

erhöht wird: Die Löslichkeit (der Dispersitätsgrad), die zur Koagulation nötige Konzentration, die maximale Quellbarkeit und die Quellungsgeschwindigkeit usw. [In Molekulardispersoiden steigt im gleichen Sinne die Diffusionsfähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit usw.];

erniedrigt: die Koagulierbarkeit, die innere Reibung, die Gelatinierungstemperatur (?), die Koagulationstemperatur der Eiweißkörper usw. [In Molekulardispersoiden nimmt in gleicher Reihenfolge ab die innere Reibung, die elektrische Leitfähigkeit, die Löslichkeitserniedrigung anderer molekulardispers gelöster Stoffe, die Dampfdruckerniedrigung in konzentrierten wässrigen Lösungen, der Einfluß auf die Geschwindigkeit der oben genannten chemischen Reaktionen usw.]

Es darf nicht verschwiegen werden, daß in manchen Fällen die obigen beiden Reihen der Ionenwirksamkeit nur in großen Zügen wiedererkannt werden können, resp. daß gelegentlich Umstellungen vorkommen. Der Grund für diese Unregelmäßigkeiten, welche zuweilen stark gegen die enge Verwandtschaft der verschiedenen Arten von Salzwirkungen sprachen, ist durch die interessanten Untersuchungen von S. Posternak<sup>1)</sup>, Wo. Pauli<sup>2)</sup> und insbesondere R. Höber<sup>3)</sup> in der unregelmäßig schwach sauren oder alkalischen Reaktion der untersuchten Systeme, d. h. in ihrer wechselnden negativen oder positiven Ladung gefunden worden. Es stellte sich nämlich bei Untersuchungen über die Zustandsänderungen der Eiweißkörper heraus, daß bei ausgesprochener saurer oder alkalischer Reaktion das Emulsoid immer mehr die Eigenschaften eines Suspensoids annimmt (siehe § 49, b), und besonders, daß die unabhängige additive Wirkung der Ionen verloren geht und der oben erörterten elektrochemischen Wirkungsweise der Elektrolyte Platz macht (R. Höber). Im Gegensatz zu der in voranstehender Übersicht geschilderten Gleichartigkeit der Wirkungen beider Ionenarten findet sich ein Überwiegen entweder der Anionen oder der Kationen, nämlich stets der dem Eiweiß entgegengesetzt geladenen Ionenart. Weiterhin aber ergab sich, daß die Reihenfolge sowohl der Anionen als auch der Kationen in derartigen Systemen zwar formal die gleiche war wie in neutralen, daß aber der Sinn derselben in sauren Systemen gerade umgekehrt war wie in alkalischen. Bei annähernd neutraler Reaktion treten sodann die erwähnten Unregelmäßigkeiten auf, welche den theoretischen Zusammenhang der einzelnen Zustandsänderungen trüben. Von fundamentaler Wichtigkeit ist es, daß auch einige charakteristische Wirkungen der Neutralsalze auf Molekulardispersoide (Einfluß auf Säurekatalyse, Verseifung usw.), wie R. Höber nachwies, genau in der gleichen Weise von der Reaktion abhängig sind.

---

<sup>1)</sup> S. Posternak, Ann. de l'Inst. Pasteur 15, 85 (1901).

<sup>2)</sup> Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 5, 27 (1903).

<sup>3)</sup> R. Höber, ibid. 11, 35 (1907).

Bezüglich der komplizierten und vielfach ganz eigentümlichen Wirkungen von Schwermetallsaizen sowohl auf Suspensoide wie auch auf Emulsoide hat sich bisher kein Resultat allgemeinerer Art ergeben. Die ebenfalls verwickelten Einflüsse der Konzentration der Zusätze werden weiter unten an Ort und Stelle geschildert werden. Eine Erörterung endlich der rein chemischen Wirkungen von Zusätzen, welche zu Zustandsänderungen der Kolloide führen, gehört offenbar nicht in den Rahmen des vorliegenden Buches.

### § 56. Kinetik der Zustandsänderungen.

*a) Wichtigkeit der Kinetik der Zustandsänderungen für die Charakteristik der letzteren.* Die Zustandsänderungen der Kolloide brauchen wie alle Naturvorgänge Zeit. Es kommen ihnen mit anderen Worten bestimmte Geschwindigkeiten zu. Dies gilt sowohl für die Variationen des Dispersitätsgrades als auch für die Änderungen der Homogenität der räumlichen Verteilung der Phasen, in gleicher Weise, wie auch z. B. die Auflösungs-, Niederschlagsbildungs-, Kristallisations usw.-Vorgänge bei Molekulardispersoiden ihre wohl definierten Geschwindigkeiten besitzen. Diese „Zeitlichkeit“ der Zustandsänderungen wird häufig nicht in der Weise berücksichtigt, wie dies eine strengere Überlegung erfordert. So charakterisiert man z. B. die Koagulationswirkungen eines Salzes nach seiner fällenden „Konzentration“, obschon man weiß, daß geringere Mengen des Salzes in vielen Fällen nicht nur den Dispersitätsgrad des Systems wesentlich verändern, sondern auch nach längerer Zeit zu räumlichen Dislokationen der dispersen Phase (Niederschlagsbildung usw.) führen können. Das gleiche gilt z. B. für die Bestimmung der Gelatinierungstemperatur, allgemein für die Charakterisierung von Zustandsänderungen durch Konzentrationen, Temperaturen und andere „Punkte“. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse aber so, daß diese „Punkte“ nur bei gleichen Geschwindigkeiten der Zustandsänderungen miteinander vergleichbar sind, eine Forderung, die experimentell im allgemeinen schwierig zu erfüllen ist. Man hilft sich praktisch entweder dadurch, daß man nach einem willkürlich ge-



wählten konstanten Zeitraum den Fortschritt der betreffenden Zustandsänderungen festzustellen sucht („plötzliche“ Zustandsänderung, Niederschlagsbildung oder Trübung nach 24 Stunden usw.). Die Kennzeichnung des inzwischen erlangten Zustandes geschieht z. B. durch Bestimmung der inzwischen ausgefallenen Niederschlagsmenge, der erlangten Teilchengröße oder auf indirektem Wege durch Feststellung der Trübungsstärke, der innern Reibung, der elektrischen Leitfähigkeit usw. Oder aber man greift irgendein Stadium der Zustandsänderung heraus (z. B. bei der Gelatinierung einen willkürlich gewählten Wert der innern Reibung, bei Koagulationsvorgängen einen bestimmten Trübungsgrad oder das erste Auftreten von Sedimentationserscheinungen usw.), und charakterisiert die betreffende Zustandsänderung durch die Zeit, welche bis zum Eintritt dieses Effektes verflossen ist. Es sind dies offenbar die beiden Wege, auf denen man im Groben ein Bild über die Geschwindigkeit der Vorgänge erhalten kann. Für einen quantitativen Vergleich sind die auf diese Weise erhaltenen Resultate jedoch mit großer Vorsicht zu verwenden, da die Eindeutigkeit dieser Zahlen auf der Voraussetzung beruht, daß die Art der Geschwindigkeit, also die Gestalt der Geschwindigkeitskurve bei allen zum Vergleich herangezogenen Zustandsänderungen dieselbe ist und z. B. auch nicht durch einen Zusatz verändert wird. Denn die Geschwindigkeit eines Koagulationsvorganges könnte in einem Falle eine gleichmäßige, in einem andern eine gleichmäßig beschleunigte, in einem dritten Falle eine anfänglich beschleunigte, in späteren Stadien aber verlangsamte sein usw. Nur wenn die zum Vergleich benutzten Zustandsänderungen gleichartige Geschwindigkeiten haben, z. B. alle derselben allgemeinen Differentialgleichung gehorchen und sich nur durch den Wert der Konstanten dieser Gleichung voneinander unterscheiden, ergeben die oben geschilderten, bisher in der Regel angewandten Methoden quantitativ verwendbare Resultate.

Es erhellt hieraus die große Wichtigkeit eines Studiums der zeitlichen Eigenschaften oder der Kinetik der Zustandsänderungen. Bei einigen Klassen dieser Vorgänge z. B.

bei den Quellungs- und Gelatinierungserscheinungen liegen in der Tat schon erfolgreiche Untersuchungen vor. Bei den wichtigsten Zustandsänderungen, den Koagulationsvorgängen, sind die zeitlichen Eigenschaften zurzeit noch fast gänzlich unbekannt, und man behilft sich mit den auf die oben beschriebene Art erhaltenen groben Annäherungen. Das Ideal einer quantitativen Charakterisierung der Zustandsänderungen besteht augenscheinlich darin, nach Feststellung des Geschwindigkeitstypus der betreffenden Vorgänge die einzelnen Arten der Vorgänge sowie Sinn und Größe des Einflusses äußerer Faktoren wie Konzentration, Temperatur usw. durch Bestimmung der Konstantengrößen zu definieren und quantitativ darzustellen. An die Stelle der bisher verwandten statischen haben m. a. W. dynamische Methoden zur Charakterisierung der Zustandsänderungen zu treten. Freilich muß die Mehrzahl dieser letzteren Methoden noch entdeckt werden (siehe hierzu § 32).

*b) Arten der Geschwindigkeiten von Zustandsänderungen.*  
Über die Arten oder die Formen der Geschwindigkeiten von Zustandsänderungen, wie sie z. B. durch die graphischen Darstellungen oder Differentialgleichungen der Vorgänge charakterisiert werden, läßt sich zurzeit nur sehr wenig Allgemeines sagen. Die Versuche, rechnerisch die zeitlichen Eigenschaften der Zustandsänderungen darzustellen, haben nur in wenigen Fällen zu einwandfreien Resultaten geführt. Im allgemeinen pflegt man den zeitlichen Verlauf als der einfachsten Newtonschen Gleichung entsprechend anzusehen, die in allgemeiner Form besagt, daß die Geschwindigkeit eines Vorganges in jedem Augenblicke proportional ist der augenblicklichen Entfernung des Vorganges von seinem Endzustand. Dieses allgemeine Prinzip gilt bekanntlich für sehr verschiedenartige Vorgänge, für die Wärmeleitung, die Diffusion, für manche chemische Reaktionen, für die molekulardisperse Auflösung usw. und auch in erster Annäherung für die Quellungs- und Gelatinierungsgeschwindigkeit. Ebensowenig indessen, wie man bei allen chemischen Reaktionen diesen Geschwindigkeitstypus vorfindet (man denke z. B. an sich selbst beschleunigende sog. autokatalytische Reak-

tionen), kann man auch von vornherein erwarten, daß die Zustandsänderungen kolloider Systeme stets nach diesem Geschwindigkeitstypus verlaufen. Es liegt hier noch ein großes unbebautes Gebiet der Kolloidchemie vor. — Auf einige spezielle Geschwindigkeitsgleichungen wird später an Ort und Stelle hingewiesen werden.

*c) Absolute Geschwindigkeitswerte der Zustandsänderungen.* Es gibt sowohl plötzliche, d. h. mit unmeßbar großer Geschwindigkeit verlaufende, als auch außerordentlich langsame Zustandsänderungen. In vielen Fällen ist dabei die absolute Geschwindigkeit in erster Annäherung proportional der Intensität oder der Menge des Faktors, der die betreffende Zustandsänderung hervorruft. So ist z. B. bekannt, daß gewisse kleine Zusätze von Stoffen, die in größeren Konzentrationen sehr schnell koagulieren, zwar tagelang keine merkbaren Koagulationsvorgänge hervorrufen (obschon sie zweifellos den Dispersitätsgrad herabsetzen), wohl aber nach Wochen und Monaten eine Abscheidung von „Flocken“ usw. zur Folge haben. Viele der sog. „spontanen“ Zustandsänderungen beruhen auf derartigen außerordentlich langsamen Wirkungen. Wie wir in einem der nächsten Paragraphen sehen werden, sind diese langsamen Zustandsänderungen von großer Wichtigkeit für die Frage der „Stabilität“ kolloider Systeme. Man muß sagen, daß gerade in kolloiden Systemen derartige mit selten meßbarer Geschwindigkeit verlaufende Zustandsänderungen eine außerordentlich häufige und bedeutsame Rolle spielen. Dadurch, daß sie erst nach längerer Zeit oder bei öfterer Wiederholung einer anderen, mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufenden Zustandsänderung merklich zum Vorschein kommen, ergeben sie die in kolloiden Systemen so häufigen Erscheinungen der Nachwirkung oder Hysteresis, auf welche schon Tho. Graham mit Nachdruck hinwies. Bei der Besprechung der Stabilitätsverhältnisse in kolloiden Systemen (§ 58), wird auf derartige langsam verlaufende, mit der Zeit aber sehr ansehnliche Wirkungen entfaltende Vorgänge weiter einzugehen sein.



§ 57. Reversible und irreversible, homodrome und heterodrome Zustandsänderungen.

*a) Reversible und irreversible Zustandsänderungen.* Stellt man in einem kolloiden System, welches irgendeine Zustandsänderung erlitten hat, die ursprünglichen Bedingungen wieder her (indem man z. B. einen koagulierenden Zusatz durch Dialyse oder Verdünnung entfernt oder indem man das System wieder auf die ursprüngliche Temperatur bringt), so kehrt das System in verschiedenen Fällen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit wieder in seinen früheren Zustand zurück. Bei manchen Zustandsänderungen z. B. bei der Quellung, Gelatinierung, der Neutralsalzkoagulation der Eiweißkörper usw. vollzieht sich die Wiederannahme des alten Zustandes oft sehr schnell, in der Regel jedoch nicht schneller als die erste Zustandsänderung. In anderen Fällen, bei anderen kolloiden Systemen oder Zustandsänderungen, stellt sich der Anfangszustand nur sehr langsam oder aber überhaupt nicht mit meßbarer Geschwindigkeit ein. Man bezeichnet die erste Klasse von Zustandsänderungen als reversibel, die zweite als irreversibel (Wo. Pauli<sup>1)</sup>, W. B. Hardy<sup>2)</sup>). Eine nähere Überlegung ergibt, daß diese Kennzeichnung der Zustandsänderungen ebenfalls etwas Willkürliches hat.<sup>3)</sup> Denn offenbar ist die Frage nach der Reversibilität einer Zustandsänderung abhängig von den Geschwindigkeitswerten, die man als charakteristisch für die rückgängige Zustandsänderung ansieht. Sehr langsame Vorgänge im Sinne einer Wiederherstellung des früheren Zustandes lassen sich in der Tat in der Mehrzahl der Fälle beobachten.

<sup>1)</sup> Wo. Pauli, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 78, 315 (1899).

<sup>2)</sup> W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. London 66, 95, 110 (1899); Z. f. physik. Chem. 33, 326, 385 (1900). — Allerdings bezeichnet dieser Autor in weniger zweckmäßiger Weise nicht die Zustandsänderungen sondern die betr. Kolloide selbst als reversibel und irreversibel. Leider hat sich dieser unrichtige Sprachgebrauch bereits weitgehend eingebürgert.

<sup>3)</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß Wo. Pauli bereits diese Willkürlichkeit betonte im Gegensatz zu W. B. Hardy, der bedeutend mehr Nachdruck auf die gemachte Unterscheidung legte.

*b) Homodrome und heterodrome Zustandsänderungen.* Von Wo Pauli<sup>1)</sup> ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß bei einer rückläufigen Zustandsänderung entweder dieselben Zwischenzustände wie beim ersten Vorgang, nur in umgekehrter Reihenfolge, durchlaufen werden können, oder aber, daß eine Reihe andersartiger Zwischenzustände das System auf einem längeren oder kürzeren Wege wieder in seinen Anfangszustand zurückführt. Die ersteren Vorgänge heißen homodrome, die letzteren heterodrome Zustandsänderungen. Zu den homodromen Zustandsänderungen gehört z. B. die Gelatinierung und die Neutralsalzkoagulation der Eiweißkörper. Typische heterodrome Vorgänge finden sich bei den Quellungs- und Entquellungserscheinungen; vor allen sind hier die von J. M. van Bemmelen<sup>2)</sup> eingehend studierten Vorgänge der Wässerung und Entwässerung anorganischer Gele zu nennen (siehe § 80). In manchen Fällen können zwar die ursprünglich durchlaufenen Zwischenzustände bei dem umgekehrten Vorgang wieder durchlaufen werden, jedoch nur durch Zufuhr einer Energiemenge von außen, z. B. durch Erwärmung. Auch diese Zustandsänderungen müssen als heterodrom bezeichnet werden.

---

<sup>1)</sup> Wo. Pauli, Naturwiss. Wochenschrift 18, Nr. 25, 26, 27 (1902).

<sup>2)</sup> J. M. van Bemmelen, siehe insbesondere die Abhandlungen über „Absorption“ in Z. f. anorg. Chem. 13, 18, 20, 23 usw.; daselbst findet sich auch die ältere Literatur angegeben.

---

## Fünfzehntes Kapitel:

### Stabilität kolloider Systeme.

#### § 58. Allgemeines.

Die Trägheit, mit der ein kolloides System sich gegenüber Einflüssen verhält, welche in größerer Intensität seinen Dispersitätsgrad sowie die Homogenität seiner räumlichen Zusammensetzung ändern, bezeichnet man als seine Stabilität. Ein Kolloid ist also um so stabiler, je intensiver die Einflüsse sein müssen, welche dasselbe zu einer Zustandsänderung zwingen. Im besonderen bezeichnet man mit Stabilität den Widerstand, welchen ein kolloides System einer radikalen Verringerung seines Dispersitätsgrades verbunden mit einem weitgehenden Aufgeben der Homogenität seiner räumlichen Beschaffenheit, m. a. W. seiner Koagulation entgegengesetzt. Man kann in diesem Sinne mit V. Henri<sup>1)</sup> die Emulsoide als stabiler im Vergleich zu den Suspensoiden bezeichnen, wenn schon in § 54, b darauf hingewiesen wurde und in Kap. 17 noch ausführlicher gezeigt werden wird, daß auch bei Emulsoiden schon minimale Einflüsse wie z. B. Elektrolytspuren ganz beträchtliche „innere“ Zustandsänderungen zur Folge haben können.

Es ist nur ein anderer Ausdruck für das eben beschriebene Verhalten, wenn wir die Stabilität eines Kolloids als gleichbedeutend mit seiner zeitlichen Unveränderlichkeit setzen. Denn die Zustandsänderungen, welche erst nach Tagen und Wochen und nach längeren Zeiträumen auftreten und beson-

---

<sup>1)</sup> V. Henri, Z. f. physik. Chem. 51, 29 (1905).



ders häufig in Verringerungen des Dispersitätsgrades und entsprechenden Koagulationsvorgängen bestehen, werden eben nur durch Einflüsse von so geringer Intensität hervorgerufen, daß die Langsamkeit dieser Zustandsänderungen erst nach größeren Zeiträumen zu merklichen Effekten führt. Derartige äußerst langsam verlaufende Zustandsänderungen sind nun bei Kolloiden außerordentlich häufig und bilden die Grundlage für das sog. „Altern“ derselben. Im gleichen Sinne spricht man auch von der Wirkung der „Vorgeschichte“ der Systeme auf ihren jeweiligen Zustand, von „Hysteresis“ usw. (siehe hierzu § 56, c). In dem Vorhandensein dieser langsamen, direkten Messungen in der Regel nicht zugänglichen Zustandsänderungen unterscheiden sich kolloide Systeme sehr wesentlich von ion- und molekulardispersen, die wir gewohnt sind, als zeitlich vollkommen unveränderlich zu betrachten, falls chemische Veränderungen (Autohydrolyse, langsame Oxydation usw.) ausgeschlossen sind.

Je nach der Tendenz, den typischen Zustand einer kolloiden Lösung zu konservieren oder in irgendeiner Weise zu ändern, können wir stabilisierende und instabilisierende Faktoren unterscheiden.

### § 59. Stabilisierende Faktoren.

*a) Dispersitätsgrad.* Der wichtigste stabilisierende Faktor ist zweifellos ein möglichst hoher Dispersitätsgrad. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß Molekular- und Iondispersoide in der Regel weit schwieriger zu Zustandsänderungen veranlaßt werden können, und daß dieselben demgemäß von geringfügigen Einflüssen auf Dispersitätsgrad und Homogenität der räumlichen Beschaffenheit weit unabhängiger erscheinen als Kolloide. Aber auch in gröberen Dispersionen spielt der Dispersitätsgrad oder die spezifische Oberfläche der dispersen Phase unter den Stabilitätsbedingungen vielleicht die hervorragendste Rolle. Denn bekanntlich wird die Steig- oder Sinkgeschwindigkeit eines innerhalb einer bestimmten Flüssigkeit befindlichen Körpers abgesehen vom Unter- oder Übergewicht fast ausschlaggebend bestimmt von der Größe seiner spezifischen

Oberfläche<sup>1)</sup>. Man denke z. B. an die Sinkgeschwindigkeit eines massiven Stückes Platin und an das Verhalten desselben Metalls bei feiner z. B. kolloider Zerteilung.

*b) Innere Reibung.* Nächst einer möglichst großen spezifischen Oberfläche verhindert eine maximale innere Reibung sowohl eine lokale Konzentrationsänderung (z. B. durch Absetzen) als auch, wegen der Verlangsamung von Richtungsbewegungen, ein Verschmelzen der Teilchen zu größeren Komplexen<sup>2)</sup>. So läßt sich in manchen Fällen durch Zusatz von Glyzerin und ähnlichen stark viskösen Flüssigkeiten zum Dispersionsmittel die Stabilität von Kolloiden sowohl wie von groben Dispersionen erhöhen. Nach den Untersuchungen von C. A. Lobry de Bruyn<sup>3)</sup> und P. P. von Weimarn<sup>4)</sup> wird auch durch im Dispersionsmittel molekulardispers gelöste Stoffe wie Rohrzucker aber auch Salze in größeren Konzentrationen eine Erhöhung der Stabilität kolloider Systeme beobachtet. Indessen ist die Stabilität irgendeiner herausgegriffenen kolloiden Phase keineswegs proportional, selbst nicht einmal ausnahmslos symbar der innern Reibung des Dispersionsmittels, wie von The Svedberg<sup>5)</sup> gezeigt wurde.

*c) Schutzwirkung der Emulsoide.* Wie mehrfach hervorgehoben wurde, werden radikale Zustandsänderungen und insbesondere Koagulationsvorgänge bei Suspensoiden durch Einflüsse geringerer Intensität hervorgerufen als bei Emulsoiden. Es ist nun möglich durch Kombination eines Suspensoids mit einem Emulsoid die Stabilität des ersteren weitgehend zu erhöhen, d. h. maximal auf den Wert des Emulsoides zu bringen. Diese als „Schutzwirkungen“ bezeichneten Beziehungen spielen namentlich in der angewandten Kolloidchemie eine

---

<sup>1)</sup> Siehe über die Bedingungen des „Schwebens“ suspendierter Körper Wo. Ostwald: Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 94, 251 (1903).

<sup>2)</sup> J. Stark, Ann. d. Physik 68, 119 (1899); C. A. Lobry de Bruyn, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3079 (1902).

<sup>3)</sup> C. A. Lobry de Bruyn, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3079 (1902).

<sup>4)</sup> P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 4, 27 (1909) usw.

<sup>5)</sup> The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 1, 161 (1906).

außerordentlich mannigfaltige und wichtige Rolle, so z. B. in der physiologischen Chemie, der Photographie, der Agrikulturchemie usw. Untersuchungen über diese Schutzwirkungen haben angestellt M. Carey Lea<sup>1)</sup>, E. von Meyer und A. Lottermoser<sup>2)</sup>, C. A. Lobry de Bruyn<sup>3)</sup>, R. Zsigmondy<sup>4)</sup>, A. Lottermoser<sup>5)</sup>, Fr. N. Schulz und R. Zsigmondy<sup>6)</sup>, G. Quincke<sup>7)</sup>, F. Küspert<sup>8)</sup>, C. Paal und seine Mitarbeiter<sup>9)</sup>, R. Möhlau und M. R. Zimmermann<sup>10)</sup>, Neisser und U. Friedemann<sup>11)</sup>, H. Bechhold<sup>12)</sup>, A. Müller<sup>13)</sup>, W. Biltz<sup>14)</sup>, W. Biltz, Much und Siebert<sup>15)</sup>, A. Müller und P. Artmann<sup>16)</sup>, E. Raehlmann<sup>17)</sup>, E. Zunz<sup>18)</sup>, L. Michael-

---

<sup>1)</sup> M. Carey Lea, Sillim. Am. Journ. of Science (3) 41, 482 (1891).

<sup>2)</sup> E. von Meyer und A. Lottermoser, J. f. prakt. Chem. (2) 56, 241 (1897).

<sup>3)</sup> C. A. Lobry de Bruyn, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 19, 236 (1900).

<sup>4)</sup> R. Zsigmondy, Verh. d. d. Ges. d. Naturf. u. Ärzte, Hamburg 1901, 168; Z. f. analyt. Chem. 40, 697 (1902); Z. Erkenntn. d. Koll. Jena 1905, 116, 144.

<sup>5)</sup> A. Lottermoser, Über anorgan. Koll. Stuttgart 1901, 50.

<sup>6)</sup> Fr. N. Schulz und R. Zsigmondy, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 3, 137 (1902).

<sup>7)</sup> G. Quincke, Drudes Ann. d. Physik 7, 95 (1902).

<sup>8)</sup> F. Küspert, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2815, 4066 (1902).

<sup>9)</sup> C. Paal und Mitarbeiter, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2206, 2219 (1902); 37, 129 (1904); 38, 526, 1388 (1905) usw.

<sup>10)</sup> R. Möhlau und M. R. Zimmermann, Z. f. Farben- u. Textilchem. 2, 25 (1903).

<sup>11)</sup> Neisser und U. Friedemann, Münchn. Mediz. Wochenschr. 1903, Nr. 11.

<sup>12)</sup> H. Bechhold, Z. f. physik. Chem. 48, 385 (1904).

<sup>13)</sup> A. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 11 (1904).

<sup>14)</sup> W. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1095 (1904).

<sup>15)</sup> W. Biltz, Much und Siebert, Behrings Beitr. z. exper. Therapie, Heft 10 (1904).

<sup>16)</sup> A. Müller und P. Artmann, Österr. Chem.-Ztg. 7, 149 (1904).

<sup>17)</sup> E. Raehlmann, Physikal. Z. 4, 884 (1904); Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 112, 128 (1906).

<sup>18)</sup> E. Zunz, Arch. intern. de Physiol. 1, 427 (1904).



lis<sup>1)</sup>, A. Gutbier und G. Hofmeier<sup>2)</sup>, A. Lottermoser<sup>3)</sup>, L. Michaelis, P. Rona und L. Pincussohn<sup>4)</sup>, E. Fickendey<sup>5)</sup>, Lüppo-Cramer<sup>6)</sup>, R. E. Liesegang<sup>7)</sup>, P. Ehrenberg<sup>8)</sup> u. a. m. Von den im vorigen Abschnitt besprochenen Wirkungen der Erhöhung der Viskosität des Dispersionsmittels unterscheiden sich diese Schutzwirkungen schon äußerlich dadurch, daß bereits minimale Zusätze (Bruchteile von Prozenten die Stabilität wesentlich erhöhen, während bei ersteren Schutzwirkungen im allgemeinen nur große Konzentrationen der viskositätssteigernden Stoffe von Wirkung sind.

Die Erklärung dieser bemerkenswerten Wirkungen gibt die sog. „Umhüllungstheorie“ von G. Quincke, H. Bechhold, L. Michaelis, P. Rona, L. Pincussohn usw. Diese Theorie nimmt an, daß die spurenweise vorhandene emulsoide Phase die festen Partikelchen des Suspensoides mit einer dünnen Schicht umgibt, und zwar darum, weil die Summe der positiven Oberflächenspannungen zwischen Partikel und Dispersionsmittel sowie zwischen den dispersen Tröpfchen des Schutzkolloids und dem Dispersionsmittel größer ist als die Oberflächenspannung zwischen Partikel und Tröpfchen. Dies sind aber bekanntlich nach G. Quincke die Bedingungen für die Ausbreitung einer Flüssigkeit zwischen zwei Phasen, z. B. für die Ausbreitung eines Öltropfens an der Grenze Flüssigkeit—Gas. In der Tat ist nun von L. Michaelis und L. Pincussohn direkt unter dem Ultramikroskop beobachtet worden, daß bei Zusammenbringen gewisser Suspensioide oder grober Suspensionen mit stabilisierenden Farbstofflösungen die Zahl der ultra-

---

<sup>1)</sup> L. Michaelis, Virchows Arch. 179, 195 (1905).

<sup>2)</sup> A. Gutbier und G. Hofmeier, J. f. prakt. Chem. (2) 71, 358, 452 (1905).

<sup>3)</sup> A. Lottermoser, J. f. prakt. Chem. (2) 71, 296 (1905).

<sup>4)</sup> L. Michaelis, P. Rona und L. Pincussohn, Biochem. Zeitschr. 2, 219, 251 (1906).

<sup>5)</sup> E. Fickendey, Journ. f. Landwirtschaft 54, 343 (1906).

<sup>6)</sup> Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. Nr. 553, 487 (1906); Nr. 556, 40 (1907); Koll.-Zeitschr. 1, 227 (1907).

<sup>7)</sup> R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. 2, 307 (1908); 3, 305 (1908).

<sup>8)</sup> P. Ehrenberg, Koll.-Zeitschr. 3, 193 (1908); 4, 76 (1909).

mikroskopischen Teilchen in den letzteren abnahm, ein Vorgang, der offenbar nur dadurch erklärt werden kann, daß man eine Vereinigung derselben mit den festen Partikeln in der geschilderten Art und Weise annimmt. Es entspricht dieser Umhüllungstheorie auch die Tatsache, daß in der Regel nur Emulsoide derartige Schutzwirkungen entfalten können. Beispiele für solche „Stabilisatoren“ oder „Kolloidatoren“ (R. E. Liesegang) sind Dextrin, Stärke, fast alle Eiweißkörper, aber in verschiedenem Maße usw.; von anorganischen Kolloiden eignet sich nach den Versuchen von F. Küsspert insbesondere die emulsoide Kieselsäure als Schutzkolloid, ein weiterer interessanter Beleg für die Notwendigkeit der emulsoiden Natur des Schutzkolloids. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß nach den Untersuchungen von E. Raehlmann und Lüppo-Cramer auch Farbstoffe wie z. B. Eosin sehr energische Schutzwirkungen entfalten können. Allerdings sind diese kolloiden oder doch hochmolekularen Stoffe anscheinend noch nicht auf ihre emulsoide Natur hin untersucht worden.

Während viele kolloide Lösungen und speziell Suspensoide in reinem Zustande nur in geringen Konzentrationen stabil sind (siehe § 36 und § 60, c), gelingt es durch Zusatz von Schutzkolloiden ganz außerordentlich konzentrierte Lösungen herzustellen. So enthalten z. B. die von C. Paal mit Lysalbinsäure stabilisierten Silbersole 90 % Silber und mehr.

*d) Brownsche Bewegung.* Von J. Billitzer<sup>1)</sup>, R. S. Lillie<sup>2)</sup>, H. Freundlich<sup>3)</sup>, J. Duclaux<sup>4)</sup> u. a. ist darauf hingewiesen worden, daß auch die Brownsche Bewegung als stabilisierender Faktor angesehen werden kann, da diese ebenfalls eine Annäherung der Teilchen sowie ein Verschmelzen derselben, d. h. also einen Koagulationsvorgang, verhindern kann.

*e) Elektrische Stabilitätsfaktoren.* In gleichem Sinne wie die Brownsche Bewegung wirkt offenbar eine gleichartige elektrische Ladung der Teilchen, insofern als auch diese ein

---

<sup>1)</sup> J. Billitzer, Z. f. physik. Chem. 51, 129 (1905).

<sup>2)</sup> R. S. Lillie, Amer. Journ. Physiol. 20, 127 (1907).

<sup>3)</sup> H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. 1, 321 (1907).

<sup>4)</sup> J. Duclaux, Koll.-Zeitschr. 3, 126 (1908).

gegenseitiges Abstoßen derselben veranlaßt. Indessen hat sich herausgestellt, daß die Rolle dieses Faktors keineswegs von solcher Bedeutung ist, wie man von vornherein erwarten könnte. Obschon in vielen Fällen das Maximum der Instabilität eines kolloiden spez. suspensoiden Systems zusammenfällt mit dem „isoelektrischen“ Punkte, d. h. mit dem Zustand, in welchem die Potentialdifferenz zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel Null ist, so gilt diese Regel keineswegs allgemein. Vielmehr hat z. B. J. Billitzer<sup>1)</sup> mehrere sehr drastische Fälle gefunden, in denen z. B. die Instabilität zunahm mit steigender Potentialdifferenz usw. Auch W. B. Hardy, der das Theorem von der Koinzidenz von maximaler Instabilität und Isoelektrizität aufstellte<sup>2)</sup>, hat in neuerer Zeit sich der Ansicht angeschlossen, daß diese Regel bemerkenswerte Ausnahmen zeigt<sup>3)</sup>. Schließlich demonstriert vielleicht am besten die nur beschränkte Bedeutung der elektrischen Ladung für die Stabilität eines Kolloids das von Wo. Pauli<sup>4)</sup> durch andauernde Dialyse hergestellte elektrisch neutrale Eiweiß. Dieses Kolloid, das weder elektrochemisch noch kataphoretisch irgendeine Ladung erkennen läßt, ist trotzdem durchaus stabil.

Im engsten Zusammenhang mit der stabilisierenden Wirkung der elektrischen Ladung steht eine Regel, die von J. Perrin<sup>5)</sup> aufgestellt wurde, und die Stabilität kolloider Systeme mit dem Werte der Dielektrizitätskonstante resp. des Ionisierungsvermögens des Dispersionsmittels verknüpft. Perrin fand, daß die meisten Flüssigkeiten, welche stabile Sole lieferten (Wasser, konzentrierte Schwefelsäure, Methylalkohol, Aethylalkohol, Glyzerin, Azeton usw.) außergewöhnlich hohe Dielektrizitätskonstanten und dementsprechend gemäß der Nernst-Thomsonschen Regel ein starkes Ionisierungsver-

---

<sup>1)</sup> J. Billitzer, Z. f. physik. Chem. 45, 307 (1903).

<sup>2)</sup> W. B. Hardy, Journ. Physiol. 24, 288 (1899).

<sup>3)</sup> Derselbe, ibidem, 33, 251 (1905/6).

<sup>4)</sup> Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 7, 531 (1906).

<sup>5)</sup> J. Perrin, Compt. rend. 137, 564 (1903); Journ. Chim. Physique 2, 607 (1904); 3, 51 (1905).



mögen besaßen. Er folgerte hieraus, daß nur die stark ionisierenden Flüssigkeiten stabile Sole liefern könnten. Wie The Svedberg<sup>1)</sup> jedoch experimentell zeigte, trifft diese Regel keineswegs immer zu. Vielmehr können Stabilität und Dielektrizitätskonstante z. B. bei Metallorganosolen vollkommen unabhängig voneinander variieren.

*f) Stabilität und „chemische Natur“ der dispersen Phase.* Stellt man in demselben Dispersionsmittel und unter vollkommen gleichen Versuchsbedingungen nach der gleichen Methode Sole z. B. verschiedener Metalle her, so besitzen die entstehenden kolloiden Systeme, wie The Svedberg<sup>2)</sup>, E. F. Burton<sup>3)</sup> u. a. fanden, eine sehr verschiedene Stabilität. In Ermangelung näherer Kenntnisse über die Faktoren, welche diese ungleiche Stabilität bestimmen, pflegt man die „Natur“ oder noch häufiger die „chemische Natur“ der betreffenden Stoffe für das beobachtete Verhalten verantwortlich zu machen. Im speziellen hat nun E. F. Burton versucht, die Stabilität der Metallorganosole direkt mit der chemischen Zusammensetzung des Dispersionsmittels und der elektrochemischen Natur der dispersen Phase in Zusammenhang zu bringen, indem er annahm, daß die kolloiden Metalle eine Art „chemischer“ Verbindung mit dem Dispersionsmittel eingingen. So sollten nach ihm die negativen Metalle (Pt, Au, Ag) nur in Flüssigkeiten, deren Molekül ein ionisierbares Wasserstoffatom enthält, in kolloidem Zustand existenzfähig sein, während die positiven Metalle (Pb, Sn, Zn) nur in Medien mit freien Hydroxylionen stabil sein können. Wie indessen The Svedberg an einem größeren Versuchsmaterial zeigte, ist auch diese vermeintliche Gesetzmäßigkeit von Burton weit davon entfernt, allgemeinere Gültigkeit zu besitzen.

*g) Stabilisierende Ionen (Solbildner).* Von E. Jordis<sup>4)</sup>,

---

<sup>1)</sup> The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 1, 161 (1906).

<sup>2)</sup> Siehe z. B. The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 1, 161 (1906).

<sup>3)</sup> E. F. Burton, Philos. Mag. 11, 425 (1906).

<sup>4)</sup> E. Jordis, Koll.-Zeitschr. 2, 361 (1908); 3, 13, 153 (1908); in dieser zusammenfassenden Arbeit finden sich auch die älteren einschlägigen Abhandlungen des Verfassers angegeben.

J. Duclaux<sup>1)</sup>, A. Lottermoser<sup>2)</sup> u. a. ist darauf hingewiesen worden, daß in manchen Fällen Ionen in geringer Menge imstande sind, die Stabilität eines Kolloides weitgehend zu erhöhen. E. Jordis nannte diese Ionen Solbildner, J. Duclaux „partie active“, A. Lottermoser „hydrosolbildende Ionen“ usw. Speziell die ersten beiden Forscher legten diesen Befunden eine ganz außerordentlich große Bedeutung bei und erweiterten sie zu ganzen „Theorien der Kolloide“. Ja Jordis ging sogar so weit, die Existenz eines stabilen Kolloides ohne derartige „konstitutive Verunreinigungen“ überhaupt in Abrede zu stellen. Allerdings unterließ er es, diese Behauptung durch systematische Versuche über den Zusammenhang zwischen Stabilität und dem Betrag gleichzeitig vorhandener elektrolytischer Verunreinigungen zu begründen. Diese zweifellos sehr wichtige Beziehung wurde vielmehr in der Folge erst von The Svedberg<sup>3)</sup> an dem Zusammenhang zwischen Temperaturstabilität und Elektrolytgehalt gewisser Metallorganosole quantitativ untersucht. In der Tat ergab sich in den von Svedberg untersuchten Fällen, daß die Temperatur, bei welcher eine Koagulation erfolgte, um so tiefer lag, je reiner das verwendete Dispersionsmittel war resp. daß alle Zusätze (in nicht zu großen Mengen) die betreffenden Systeme stabilisierten. Indessen stellen die von Svedberg untersuchten kolloiden Lösungen (Platin-Äthylätherosol usw.) in vieler Beziehung Gebilde mit ungewöhnlichen Eigenschaften (z. B. minimalem Dissoziationsvermögen des Dispersionsmittels usw.) dar, so daß die aus ihrem Verhalten gezogenen Schlüsse nicht ohne weiteres auf andere z. B. wässrige kolloide Systeme angewandt werden können. Dies wird auch von Svedberg hervorgehoben. Daß aber entgegengesetzt zu den Vermutungen von E. Jordis

---

<sup>1)</sup> J. Duclaux, Recherches sur les substances colloïdales. Thèse. Paris 1904; ferner Journ. Chim. Physique 5, 29 (1907).

<sup>2)</sup> A. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. [2], 72, 39 (1905); 73, 374 (1906); Z. f. physik. Chem. 60, 451 (1907); 62, 359 (1908); Koll.-Zeitschr. 2, Suppe I, IV (1907).

<sup>3)</sup> The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 2, 142 (1907); ferner Nova Act. Reg. Soc. Scient. Upsaliensis. Ser. IV. 2, Nr. 1, 110ff. (1907).

keineswegs stets Ionen vorhanden sein müssen, damit ein kolloides System stabil ist, geht nicht nur aus dem Vorhandensein von Paulis stabilem neutralen Eiweiß, sondern insbesondere auch daraus hervor, daß eine Methode zur Herstellung kolloider Lösungen darin besteht, die stets vorhandenen Elektrolytverunreinigungen möglichst durch Auswaschen oder Dialyse zu entfernen (siehe § 65, b, 1).

Erwähnt seien weiterhin die merkwürdigen stabilisierenden Wirkungen, die kleine Mengen  $\text{OH}'$ -Ion auf die verschiedenartigsten Kolloide, aber auch auf grobe Suspensionen usw. ausüben. So ist das Bredigsche Platinsol (siehe § 63) stabiler in Gegenwart geringer Alkalimengen, und Ton- und Kohlesuspensionen<sup>1)</sup> zeigen bei gewissen kleinen  $\text{OH}'$ -Konzentrationen ein Maximum der Stabilität. Auch andere Kolloiderscheinungen, z. B. die Quellbarkeit und die innere Reibung der Gelatine, werden durch gewisse kleine  $\text{OH}'$ -Ionenmengen in spezifischer Weise modifiziert (§ 77, d), und schließlich sei noch nebenbei bemerkt, daß auch eine ganze Anzahl physiologisch-chemischer und biologischer Vorgänge wie manche Fermentreaktionen, die Zellteilungs- und Wachstumsvorgänge, die Regenerationsprozesse usw. durch ähnliche  $\text{OH}'$ -Konzentrationen in analoger spezifischer Weise beeinflußt werden.

Über die Theorie dieser stabilisierenden Ionenwirkungen sind wir zurzeit noch völlig im Unklaren. E. Jordis, J. Duclaux u. a. nehmen an, daß diese Ionen chemisch mit der kolloiden Phase „verbunden“ seien. Obschon derartige chemische Beziehungen in manchen kolloiden Systemen zweifellos vorhanden sind (z. B. bei den durch Hydrolyse von Ferrichlorid entstehenden Eisenhydroxydsolen, welche Duclaux studierte), so folgt aus ihnen gegebenen Falles doch noch nicht das Geringste für die physikalische Erscheinung der Stabilität. Solange nicht die von diesen Autoren aufgestellten „Konstitutionsformeln“ kolloider Phasen mit physikalischen

---

<sup>1)</sup> Tonsuspensionen: A. Lottermoser, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. I, IV (1907) sowie P. Ehrenberg, ibidem 3, 193 (1908); daselbst auch ältere Literatur. Kohlesuspensionen: H. Freundlich, Z. f. physik. Chem. 57, 385 (1906); auch Koll.-Zeitschr. 2, 97 (1907).



Größen wie Oberflächenspannung, Dispersitätsgrad usw. eindeutig verknüpft sind, gibt man sich offenbar einer Täuschung hin, wenn man annimmt, durch möglicherweise zutreffende Reaktionsschemata physikalische Erscheinungen wie die Stabilität kolloider Systeme „erklären“ zu können. Im übrigen ist es angesichts der stabilisierenden Wirkungen z. B. geringer OH'-Mengen auch auf grobe und chemisch sehr verschiedenartige Suspensionen wahrscheinlicher, daß die stabilisierenden Ionen die elektrischen Beziehungen zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel in einer Weise beeinflussen, welche die Stabilität erhöht. Dies könnte z. B. durch eine Erhöhung der Potentialdifferenz nach Art der Perrinschen und Billitzerischen Versuche (siehe § 48, *b*) bewerkstelligt werden.

*h) Freiwillige Dispersion.* Von ganz besonderem theoretischen Interesse ist schließlich das Vorhandensein von Zustandsänderungen, die im Gegensatz zu den am häufigsten beobachteten Verringerungen des Dispersitätsgrades und Störungen der Homogenität der räumlichen Verteilung der Phasen verlaufen. Wie von E. Raehlmann<sup>1)</sup>, W. Biltz und Z. Gatin-Gruszevska<sup>2)</sup>, J. Lemanissier<sup>3)</sup> und R. Zsigmondy<sup>4)</sup> gefunden wurde, ändern kolloide Lösungen von Glykogen, Benzopurpurin, Hämoglobin usw. ihr ultramikroskopische Aussehen mit der Zeit, und zwar verschwinden bei den genannten Systemen die gröberen Teilchen mehr und mehr. Chemische Vorgänge scheinen hierbei ausgeschlossen zu sein. Vielmehr gehören diese Erscheinungen mit größter Wahrscheinlichkeit zu den Vorgängen der freiwilligen Dispersion oder kolloiden Auflösung infolge des Vorhandenseins von freier expansiver Oberflächenenergie (siehe § 25, *c*). Sie reihen sich somit den entsprechenden Vorgängen an, welche man bei der freiwilligen Entstehung kolloider Lezithinlösungen usw.

---

<sup>1)</sup> E. Raehlmann, Berl. klin. Wochenschr. 1904, Nr. 8.

<sup>2)</sup> W. Biltz und Z. Gatin-Gruszevska, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 105, 115 (1904); Compt. rend. 139, 507 (1904).

<sup>3)</sup> Lemanissier, L'étude des corps ultramicroscopiques. Thèse Paris 1905.

<sup>4)</sup> R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, 160.

schon unter dem gewöhnlichen Mikroskop beobachten kann (siehe § 62, a, 3). Offenbar wirken derartige Zustandsänderungen stabilisierend, da, wie zu Anfang dieses Paragraphen betont wurde, die Stabilität eines Dispersoids ganz allgemein mit seinem Dispersitätsgrade zunimmt.

### § 60. Instabilisierende Faktoren.

*a) Allgemeines.* Zunächst erscheint es auf Grund der Ausführungen des vorigen Abschnittes als selbstverständlich, daß geringer Dispersitätsgrad, geringe Viskosität des Dispersionsmittels, fehlende elektrische Ladung und kleines Ionisationsvermögen des Dispersionsmittels usw. die zeitliche Beständigkeit eines kolloiden Systems in ungünstigem Sinne beeinflussen. Ferner können an dieser Stelle auch nicht die koagulierenden Wirkungen, sei es durch Entzug stabilisierender Ionen oder sei es durch den Zusatz instabilisierender Elektrolyte usw., besprochen werden. Die Erörterung dieser Faktoren, welche zu radikalen Zustandsänderungen führen, muß für ein späteres Kapitel über die „Koagulationsvorgänge“ aufgespart werden. Nur auf die Faktoren, welche für die sog. „spontanen“ Zustandsänderungen frisch entstandener oder hergestellter kolloider Lösungen verantwortlich zu machen sind, soll hier in Kürze eingegangen werden.

*b) Instabilisierende Elektrolyte.* Vielleicht der allgemeinste instabilisierende Faktor besteht in den elektrolytischen Verunreinigungen, welche ein Kolloid fast stets von seiner Herstellung aus enthält. Da vielleicht die Mehrzahl der Herstellungsmethoden kolloider Systeme zumal der Suspensioide von molekular- und iondispersen Systemen ausgeht (siehe § 61), so liegt es auf der Hand, daß in vielen Fällen die betreffende, das Kolloid ergebende chemische Reaktion nicht vollkommen zu Ende geführt zu sein braucht, oder aber, daß ein Überschuß einer der Reaktionskomponenten im System nachbleibt. Diese nachgebliebenen molekular- und besonders iondispersen Verunreinigungen wirken nun, wie in Kap. 21 näher gezeigt werden wird, außerordentlich stark instabilisierend. Es ist daher eine ganz allgemeine praktische Regel, daß man, um einigermaßen



stabile Sole zu erhalten, die zunächst erhaltenen „rohen“ kolloiden Lösungen von diesen instabilisierenden Verunreinigungen befreien muß. Dies geschieht am zweckmäßigsten durch Dialyse (siehe S. 154). In vielen Fällen hat sich auch herausgestellt, daß mit der Intensität oder Dauer der Dialyse die Stabilität der Sole beträchtlich zunimmt; es gelingt auf diese Weise Flüssigkeiten zu erhalten, die mehrere Jahre unverändert bleiben.<sup>1)</sup>

*c) Einfluss der Konzentration.* In § 36, c wurde erörtert, daß das Mengenverhältnis zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel speziell bei Suspensoiden gewisse von Fall zu Fall verschiedene Werte nicht überschreiten kann, ohne daß die disperse Phase unter Oberflächenverkleinerung ausfällt. Natürlich bezieht sich diese Feststellung nur auf möglichst scharf zweiphasige Systeme; durch die Gegenwart von Schutzkolloiden ist, wie ebenfalls schon erwähnt wurde (§ 59, g), eine ganz beträchtliche Konzentrationssteigerung möglich, ohne daß die Stabilität wesentlich herabgesetzt wird. Dieser instabilisierende Einfluß höherer Konzentrationen zeigt sich am deutlichsten beim Konzentrieren kolloider Lösungen durch Verdunsten, Eindampfen auf dem Wasserbade oder im Vakuum usw. In den meisten Fällen koaguliert das Kolloid während dieser Prozeduren. Es kann zurzeit noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob dies Verhalten nur dem Vorhandensein einer Sättigungskonzentration zuzuschreiben ist, oder ob die schwer vollkommen zu entfernenden elektrolytischen Verunreinigungen, die bei dem genannten Verfahren ja auch konzentriert werden, für die Ausfällung verantwortlich zu machen sind.

*d) Einfluss höherer Temperatur.* Eine große Anzahl von Kolloiden, darunter wiederum besonders suspensioide Systeme, sind bei höheren Temperaturen instabil. Die am eingehendsten studierten Beispiele hierfür sind die Metallorganosole von The Svedberg (l. c.), von denen eine ganze Anzahl überhaupt

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. die von A. Gutbier durch Reduktion hergestellten Metallhydrosole; Koll.-Zeitschr. 4, 180ff. (1909).



nur bei Temperaturen unter Null stabil sind, falls man möglichst elektrolytfreie Dispersionsmittel verwendet. Indessen ist auch dies Verhalten keineswegs allgemein. So hat A. Gutbier z. B. Hydrosole des Tellurs usw. hergestellt, die auch mehrstündiges Kochen vertragen konnten, ohne zu koagulieren. (Die Temperaturkoagulation der Eiweißkörper gehören nicht unter diese Erscheinungen, da sie weitgehend chemischer Natur sind; siehe § 75 u. Kap. 21.)

*e) Freiwillige Dispersitätsverringering.* Einer der wichtigsten instabilisierenden Faktoren besteht in dem Vorhandensein freier Oberflächenenergie erster Art zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, die von der Entstehung des kolloiden Systems herrührt und infolge bestimmter Systembedingungen nur sehr langsam verschwinden, d. h. sich in andere Energien umsetzen kann. Nehmen wir z. B. den Fall, daß ein kolloides System durch Verschmelzen molekulardisperser Teilchen, die als Reaktionsprodukt irgendeiner chemischen Reaktion auftreten, entsteht (siehe hierüber und über das Folgende § 65, d). In gewöhnlichen Fällen verschmelzen diese Teilchen (Unlöslichkeit im Reaktionsmedium natürlich vorausgesetzt) zu größeren Aggregaten (Kristallen, Tropfen usw.). Die Eigentümlichkeiten der Methoden zur Herstellung kolloider Systeme bestehen nun darin, diesen Verschmelzungsprozeß gerade dann aufzuhalten, wenn die Teilchen kolloiden Dispersitätsgrad erlangt haben. Es läßt sich indessen nicht stets erreichen, daß diese Verschmelzung oder freiwillige Niederschlagsbildung vollständig arretiert wird. Vielmehr findet in vielen Fällen nur eine mehr oder minder starke Verlangsamung dieser freiwilligen Kristallisationsprozesse usw. statt. Es erklären sich auf diese Weise nicht nur eine große Zahl der sog. „spontanen“ Zustandsänderungen kolloider Systeme, sondern vor allem auch bemerkenswerte Erscheinungen wie das Auftreten von deutlichen Kriställchen in Bariumsulfatsolen, wie solche z. B. von P. P. von Weimarn<sup>1)</sup> bei einem Sol nach halbjährigem Stehen beobachtet worden sind. (Über die Abhängigkeit der

---

<sup>1)</sup> P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 3, 282ff. (1908).

Geschwindigkeit dieser Vorgänge von verschiedenen Faktoren siehe § 65, d.)

f) *Einfluss ungleichmässiger Dispersität.* In wesentlicher und in manchen Fällen vielleicht entscheidender Weise werden die im vorigen Abschnitt geschilderten Umwandlungsprozesse beeinflusst durch die Konsequenzen der Tatsache, daß die dispersen Teilchen vieler kolloider Systeme nicht alle gleich groß sind, im besonderen nicht alle dieselbe spezifische Oberfläche besitzen (siehe S. 90). Wie aber ebenfalls schon oben auseinandergesetzt wurde, hängen eine große Anzahl physikalisch-chemischer Eigenschaften von der spezifischen Oberfläche oder Krümmung dieser Partikel und Tröpfchen ab, z. B. der Dampfdruck, die Löslichkeit, der Schmelzpunkt usw. Da nun z. B. Dampfdruck und Löslichkeit kleinerer Teilchen größer sind als die entsprechenden Eigenschaften größerer Partikel, so wird im allgemeinen in einem derartigen System mit ungleich großen Teilchen kein Gleichgewicht herrschen. Vielmehr wird eine allmähliche Veränderung der Art stattfinden, daß sich die Zahl der kleineren Teilchen durch schnelleres Verdampfen, Lösen und Abscheiden auf den größeren mit der Zeit verringern, und umgekehrt ein Wachstum der größeren Teilchen auf Kosten der kleineren stattfinden wird. Derartige allmähliche „Vergrößerungen“ sind nicht nur aus der analytischen Chemie wohlbekannt, sondern finden sich in häufiger und sehr charakteristischer Weise gerade auch bei kolloiden Lösungen (siehe z. B. die ausgezeichneten, durch Mikrophotographien belegten einschlägigen Untersuchungen von P. P. von Weimarn<sup>1)</sup>). Die Stabilität kolloider Systeme kann durch diese allmähliche Verringerung des Dispersitätsgrades augenscheinlich wesentlich herabgesetzt werden. — Es ist von großem theoretischem Interesse, sich zu vergegenwärtigen, daß bei ungleicher Teilchengröße keineswegs immer eine allmähliche Teilchenvergrößerung resultieren muß. Vielmehr ist in § 48, b, 7 auf Beispiele verwiesen worden, in denen

---

<sup>1)</sup> P. P. von Weimarn, siehe die zahlreichen Abhandlungen in Koll.-Zeitschr. 2, 3 und besonders 4.

umgekehrt allmählich die größeren Teilchen zugunsten der kleineren verschwinden. Diese Tatsache zeigt, daß mit wachsender spezifischer Oberfläche auch andere, der gewöhnlichen Oberflächen- und Volumenergie entgegenwirkende Energiearten zunehmen können, und daß die Zunahme der letzteren in manchen Fällen die Zunahme der ersteren überwiegen und somit Art und Richtung des eintretenden Vorganges bestimmen kann.

*g) Einfluss von Ueber- und Untergewicht.* Daß auch ein kolloides System im allgemeinen um so instabiler sein wird, je größer die positive oder negative Differenz der Dichten seiner beiden Phasen ist, erscheint ohne weiteres einleuchtend. Auf die Resultate der Dichteunterschiede, die Sedimentation und Rahmbildung wird in § 85 eingegangen werden.

---



## I. Änderungen des Dispersitätsgrades ohne gleichzeitige Aufgabe der Homogenität der räumlichen Verteilung.

### Sechzehntes Kapitel:

### Entstehung und Herstellung kolloider Systeme.

#### § 61. Allgemeines.

Obwohl kolloide Systeme uns außerordentlich zahlreich in der Natur begegnen (man denke an die Emulsoide, welche die lebende Substanz zusammensetzen, oder an die zahlreichen kolloiden Mineralien<sup>1)</sup>), so hat doch die allgemeine Kolloidchemie sich nicht nur auf dies von der Natur gebotene Material beschränkt, sondern hat vielleicht die meisten ihrer Fortschritte Studien zu verdanken, die an künstlich hergestellten kolloiden Systemen gewonnen wurden. Ja man kann sagen, daß umgekehrt rein präparative Arbeiten überhaupt erst den Anstoß zur Aufstellung des Begriffes Kolloid gegeben haben, und daß man erst längere Zeit nach dem Studium kolloider Laboratoriumsprodukte auf die große Verbreitung des kolloiden Zustandes auch in der freien Natur aufmerksam wurde. Dies gilt speziell für die anorganischen Kolloide. Natürlich darf hier nicht vergessen werden, daß wir manche Kolloide, z. B. die Eiweißkörper, zurzeit noch nicht vollkommen zu synthetisieren vermögen, sondern vielmehr alles Versuchsmaterial von Naturprodukten auf ziemlich direktem Wege entlehnen

---

<sup>1)</sup> Siehe insbesondere F. Cornu, Koll.-Zeitschr. 4, 15 (1909), sowie die Arbeiten dieses Forschers, C. Doelter und ihrer Mitarbeiter in den späteren Heften der Koll.-Zeitschr.

müssen. Wegen der meist größeren Reinheit und genauer bekannten Zusammensetzung, ferner wegen ihrer leichteren Reproduzierbarkeit bieten die künstlich hergestellten kolloiden Systeme erhebliche Vorteile über die in der freien Natur dargebotenen Produkte. Da ferner eine ganze Anzahl von Stoffen durch künstliche Überführung in den kolloiden Zustand wertvolle technische Eigenschaften erlangt (kolloide Metalle als Glühfadenmaterial, kolloide Farbstoffe, Arzneimittel usw.), so erklärt es sich leicht, daß mit der Zeit eine außerordentlich große Zahl von Methoden zur Herstellung kolloider Stoffe ausgearbeitet wurden.

Um ein Kolloid, d. h. ein Dispersoid, mit einer zwischen  $5 \cdot 10^4$  und  $5 \cdot 10^6$  schwankenden spezifischen Oberfläche aus irgendeinem anderen Gebilde herzustellen, sind offenbar zwei prinzipielle Wege möglich. Entweder kann ein solches System entstehen durch Vergrößerung der Berührungsfläche zweier Phasen, z. B. durch feinere Zerteilung einer groben Dispersion, oder aber durch Verkleinerung des Dispersitätsgrades ion- und molekulardisperser Systeme. Auf diese beiden allgemeinsten Entstehungswege kolloider Systeme ist zuerst von The Svedberg<sup>1)</sup> hingewiesen worden; dieser Forscher nannte die Methoden, die durch Vergrößerung einer vorhandenen Oberfläche Anlaß zur Entstehung kolloider Systeme gaben, Dispersionsmethoden, diejenigen, welche das gleiche Resultat durch Verkleinerung der Oberfläche erreichten, Kondensationsmethoden. Was die Verbreitung oder Anwendbarkeit dieser zwei Klassen von Herstellungsmethoden kolloider Systeme anbetrifft, so läßt sich hierüber schwer etwas Allgemeines sagen; höchstens erscheinen die Kondensationsmethoden, die von Ion- und Molekulardispersoiden ausgehen, häufiger zu sein als die Dispersionsmethoden. Es kann auch vorkommen, daß bei komplizierteren Herstellungswegen kolloider Systeme beiderlei Methoden zur Anwendung gelangen.

Was die energetische Seite der Herstellung kolloider Sy-

---

<sup>1)</sup> The Svedberg, Nova Act. Reg. Soc. Scient. Upsaliensis Ser. IV, 2, Nr. 1 (1907).

systeme anbetrifft, so beruhen die Dispersionsmethoden prinzipiell auf dem Freiwerden resp. Freimachen von Oberflächenenergie zweiter Art, d. h. von einer Energie, die sich unter Vergrößerung der Oberfläche in andere Energiearten umwandelt. Umgekehrt offenbart sich bei den Kondensationsmethoden die gewöhnlich in Betracht gezogene Oberflächenenergie erster Art, welche bei ihrer Umwandlung von einer Verkleinerung der Oberfläche begleitet ist. Es unterliegt keinem Zweifel, daß in vielen Systemen beide Oberflächenenergien gleichzeitig möglich sind, und daß das Resultat des Vorganges: eine Dispersion bis zu kolloider Teilchengröße oder eine Kondensation von ion- und molekulardispersen Phasen bis zu kolloidem Dispersitätsgrad, dadurch zustande kommt, daß ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden in entgegengesetztem Sinne wirkenden Energien eintritt. Ähnliche, aber auf molekulartheoretischen Voraussetzungen fußende Anschauungen sind bereits von F. G. Donnan<sup>1)</sup> entwickelt worden.<sup>2)</sup> Als besonders wichtig ergibt sich aber aus dieser energetischen Charakterisierung der Herstellungsmethoden kolloider Systeme der Umstand, daß offenbar verschiedene Energiequellen vorhanden sein müssen, welche zur Entstehung kolloider Lösungen führen. Denn theoretisch können alle Energiearten, welche einer Transformation in die genannten beiden Oberflächenenergien fähig sind, zur Herstellung kolloider Systeme auf einem der beiden allgemeinen Wege führen oder doch hierzu beitragen. In der Tat werden die folgenden Abschnitte zeigen, daß neben den am meisten angewandten und entsprechend am besten bekannten chemischen Herstellungsmethoden auch mechanische, elektrische, photomechanische Methoden usw. existieren.

Sodann sei noch erwähnt, daß bei vielen der bisher bekannten Dispersions- und Kondensationsmethoden die entstehenden kolloiden Teilchen oder Tröpfchen keineswegs alle

---

<sup>1)</sup> F. G. Donnan, Z. f. physik. Chem. 31, 42 (1900); Philos. Mag. [6] 1, 647 (1901); Z. f. physik. Chem. 37, 735 (1901); 46, 197 (1903).

<sup>2)</sup> Diese Fragen werden ausführlicher behandelt in Wo. Ostwald, Untersuch. z. Theorie der Oberflächen- und Volumenenergien. Dresden (noch in Vorbereitung).



dieselbe Größe resp. den gleichen Durchmesser haben. Dies geht aus dem schon in § 18, *b* geschilderten ultramikroskopischen Verhalten der meisten kolloiden Lösungen oder auch aus den Resultaten des Zentrifugierens, Filtrierens usw. hervor. Vielmehr ist ein zusammengesetzter Dispersitätsgrad anscheinend häufiger als ein gleichmäßiger.

## § 62. Mechanische Entstehung kolloider Systeme.

### *a) Dispersionsmethoden.*

1. Direkte mechanische Dispersion.<sup>1)</sup> Vielleicht die nächstliegende mechanische Herstellungsmethode kolloider Systeme würde in dem Versuche bestehen, grob dispersen Systemen durch Zerreiben, Zerstoßen, Zerstäuben, Zerschütteln, „Homogenisieren“ usw. einen kolloiden Dispersitätsgrad zu erteilen. Soweit sich aus den bisherigen Versuchen dieser Art entnehmen läßt, gelingt es anscheinend nur schwierig, auf diese direkteste mechanische Weise kolloide Systeme herzustellen. Immerhin hat sich ergeben, daß durch andauernde Behandlung mit den aufgezählten Methoden grob disperse Systeme ganz wesentlich ihre Eigenschaften ändern können. So sei z. B. an das „Totmahlen“ der Leinen- und Baumwollfasern im „Holländer“ erinnert<sup>2)</sup>; hierbei werden die einzelnen Fasern so fein zerteilt, daß sie die Fähigkeit des Filzens verlieren und beim Trocknen einen hornartigen Körper ergeben. Speziell das letztere Verhalten erinnert stark an die Eigentümlichkeiten emulsoider Systeme beim Eintrocknen (siehe § 79). Sodann

---

<sup>1)</sup> Streng genommen gehört eine große Zahl der in diesem Paragraphen angeführten Beispiele für die mechanische Entstehung kolloider Lösungen zu der III. Hauptklasse von Zustandsänderungen: Gleichzeitige Änderungen von Dispersitätsgrad und Homogenität der räumlichen Orientierung, (siehe S. 251), da nämlich das Ausgangssystem bei vielen mechanischen Entstehungsweisen selbst noch nicht dispers, sondern makroheterogen ist. Aus praktischen Gründen soll diese theoretische Unterscheidung fallen gelassen und die Besprechung aller mechanischer Entstehungsformen kolloider Systeme gleichzeitig vorgenommen werden.

<sup>2)</sup> Siehe Wilh. Ostwald, Grundr. d. allg. Chem. 4. Aufl. 1909, 536.

können manche grob disperse Farbstoffe wie Indigopulver und Ultramarin (ohne Zusatz von Schutzkolloiden) durch langes nasses Zerreiben einen so hohen Dispersitätsgrad erlangen, daß sie z. B. keinerlei Sedimentationserscheinungen mehr zeigen. Eine Bestimmung der hierbei stattfindenden Verringerung der Teilchengröße ist anscheinend noch nicht unternommen worden. Weiter gehören hierher die interessanten Effekte der sog. „Homogenisierung“ der Milch. Durch kräftiges Aufspritzen gegen eine feste polierte Fläche z. B. von Achat findet eine weitgehende Zerteilung der Fettröpfchen statt, so daß dieselben nach G. Buglia<sup>1)</sup> nur noch schwierig mit den stärksten mikroskopischen Vergrößerungen erkennbar sind. Gleichzeitig aber nimmt die Milch noch eine ganze Anzahl anderer interessanter Eigenschaften an. So hört vor allen Dingen (genau wie bei einem Emulsoid) die Rahmbildung, d. h. eine Trennung entsprechend den verschiedenen Dichten der Phasen, auf. (Dies ist der gewünschte technische resp. kaufmännische Effekt, da durch diese Veränderung ein Abrahmen der Milch unmöglich gemacht wird.) Weiterhin fand aber G. Buglia, daß die elektrische Leitfähigkeit der Milch sowie besonders ihre innere Reibung nach dem Homogenisieren größer war als vorher, während die Gefrierpunktsniedrigung merkwürdigerweise kleiner erschien. Diese außerordentlich interessanten Untersuchungen, die an einfacher zusammengesetzten Emulsoiden wiederholt und weitergeführt zu werden verdienen, zeigen sehr deutlich, daß es auch auf direktem mechanischem Wege möglich ist, zum wenigsten Übergangssysteme zu dem Dispersitätsgebiete der Kolloide herzustellen.

2. Kinetische Entstehung. Es ist bekannt, daß bei vorsichtiger Schichtung einer Flüssigkeit (z. B. Wasser) auf eingetrocknete Brocken von Ton, Ultramarin, Indigo usw. der betreffende feste resp. pulverförmige Stoff bei konstanter Temperatur langsam in die überstehende Flüssigkeitsschicht hineinwandert<sup>2)</sup> und dort je nach seinem Dispersitätsgrade eine Sus-

---

<sup>1)</sup> G. Buglia, Koll.-Zeitschr. 2, 353 (1908).

<sup>2)</sup> Siehe z. B. F. Exner, Drudes Ann. d. Physik 2, 843 (1900).

pension oder ein Suspensoid bildet. Man kann sich diesen Vorgang der „freiwilligen Aufschlammung“ dadurch hervorgerufen denken, daß dem bereits dispersen resp. pulverförmigen Körper durch die Benetzung mit der Flüssigkeit, eine hierdurch bewirkte Trennung der einzelnen Teilchen und durch Verdrängung der in den Zwischenräumen befindlichen Luft die Möglichkeit gegeben wird, in Brownsche Bewegung zu geraten und auf diese Weise auch Diffusionsvorgänge auszuführen. Wesentlich ist für diesen Modus der mechanischen Entstehung von Suspensionen und möglicherweise auch Suspensoiden, daß die feste Phase bereits vor dem Aufschlammern disperse Beschaffenheit besitzt, und daß prinzipiell nur eine Verdrängung des gasförmigen Dispersionsmittels des Pulvers durch die Flüssigkeit stattfindet (siehe hierzu § 80). Allerdings muß in manchen Fällen angenommen werden, daß auch die festen Teilchen sich in trockenem Zustande gegenseitig berühren, so daß das flüssige Dispersionsmittel durch Verkleinerung dieser gleichnamigen Berührungsflächen und durch Vergrößerung der Berührungsfläche disperse Phase-Dispersionsmittel auch Oberflächenarbeit leisten würde. Diese Fälle leiten dann zu den im nächsten Abschnitt erörterten über.

3. Freiwillige Dispersion; kolloide Auflösung. Die wichtigsten und theoretisch weitaus interessantesten Fälle mechanischer Entstehung kolloider Lösungen sind diejenigen, bei welchen nachweisbar ausschließlich durch Zusammenbringen einer nicht oder grob dispersen Phase mit einer Flüssigkeit, d. h. durch Herstellung einer anfänglich nur kleinen Berührungsfläche, eine kolloide Lösung entsteht. Wie bereits in § 25, c erörtert wurde, ist das Auftreten derartiger Vorgänge nur verständlich unter der Annahme einer Oberflächenenergie zweiter Art, d. h. einer expansiven Oberflächenspannung an der Grenzfläche beider Phasen zu Beginn der kolloiden Auflösung<sup>1)</sup>. Voraussetzung für eine derartige Deutung dieser Entstehungsweisen kolloider Lösungen ist die strenge Zweiphasigkeit der Systeme. In dreiphasigen Gebilden z. B. läßt

---

<sup>1)</sup> Siehe hierzu F. G. Donnan, Z. f. physik. Chem. 46, 197 (1909).



sich das Vorhandensein freier Oberflächenenergie zweiter Art nicht so ohne weiteres feststellen, da zur Verdrängung einer schon vorhandenen Oberfläche durch Vergrößerung zweier anderer Flächen bereits 3 positive Oberflächenspannungen genügen, allerdings nur für den Fall, daß die Summe zweier Spannungen größer ist als die dritte (siehe S. 129ff.). Dies sind aber die im zweiten Abschnitt dieses Paragraphen geschilderten Herstellungswege kolloider Lösungen.

Sowohl Suspensioide als auch Emulsoide können durch „freiwillige Dispersion“ oder „kolloide Auflösung“ entstehen. Beispiele für die kolloide Auflösung von Suspensoiden bilden viele Farbstoffe, die in anscheinend amorpher, aber auch kristallinischer Form mit Wasser vermengt typische kolloide Lösungen ergeben (L. Michaelis<sup>1)</sup>). Ferner gehören wahrscheinlich hierher die Erscheinungen der „Wiederauflösungen“ der „reversiblen“ aus suspensoiden Lösungen ausgeschiedenen (koagulierten) Niederschläge, der sog. „festen Hydrosole“ (A. Lottermoser)<sup>2)</sup>. Da sich bisher alle Koagulationsprozesse als verursacht, zum wenigsten als begleitet von Dispersitätsverringerungen erwiesen haben, so muß der umgekehrte Vorgang der Wiederauflösung notwendigerweise mit einer rückläufigen Oberflächenvergrößerung verknüpft sein.

Typische freiwillige Dispersionen von Emulsoiden beobachtet man sehr häufig. So sind z. B. alle Lösungsvorgänge von Eiweißkörpern, die zur Entstehung emulsoider Lösungen führen, offenbar derartige kolloide Auflösungen. Auf die hierhergehörigen Erscheinungen der Quellung soll wegen ihrer hinzutretenden speziellen Eigenschaften erst später eingegangen werden. Bemerkt sei nur, daß auch sie zu den freiwilligen Dispersionsvorgängen gehören, und daß sie bekanntlich bei höherer Temperatur in die hier in Betracht gezogenen freiwilligen emulsoiden Auflösungen übergehen. Schließlich soll an dieser Stelle noch auf die Vorgänge der freiwilligen

---

<sup>1)</sup> L. Michaelis, Deutsch. med. Wochenschr. 1904, No. 42; Virchows Archiv 179, 195 (1905).

<sup>2)</sup> A. Lottermoser, Anorgan. Kolloide, Stuttgart 1901.

Emulgierung hingewiesen werden, wie sie Fette und Öle in Berührung mit alkalischen u. a. Flüssigkeiten zeigen<sup>1)</sup>. Allerdings spielen hier bekanntlich chemische Umwandlungen eine wichtige Rolle; indessen handelt es sich auch hier um die Hervorbringung freier negativer Oberflächenspannung, in den genannten Fällen auf Kosten chemischer Energie. Wie aber bereits erörtert wurde und aus den folgenden Abschnitten noch deutlicher hervorgehen wird, ist chemische Energie wiederum nur eine der möglichen Energiequellen für die freie Oberflächenenergie zweiter Art, so daß der Vorgang nicht durch jene, sondern durch die letztere charakterisiert wird.

Von ganz besonderem Interesse sind aber freiwillige mechanische Dispersionen, die man bei Stoffen in Berührung mit Wasser beobachtet, welche in vielen Beziehungen eine Mittelstellung zwischen Suspensoiden und Emulsoiden einnehmen. Es sind dies Stoffe wie Lezithin und Cholesterin, die Hauptbestandteile der Nervensubstanz, aber auch Seifen, ölsaure Salze usw. H. Virchow<sup>2)</sup> beobachtete im Jahre 1854, daß beim Zerdrücken von Rückenmarkszellen unter Wasser die austretende Substanz sich freiwillig und zum Teil mit beträchtlicher Geschwindigkeit in Form merkwürdiger Röhren, Schläuche, Kugeln usw. in der umgebenden Flüssigkeit zerteilte. Selbst nach mehreren Stunden, ja Tagen, zeigten sich noch derartige zu immer kleineren Teilen führende selbsttätige „Wachstumsvorgänge“. Diese merkwürdigen Erscheinungen sind in der Folge dann mehrfach von Neubauer<sup>3)</sup>, E. von Brücke<sup>4)</sup>, E. Gad<sup>5)</sup>, G. Quincke<sup>6)</sup>, O. Lehmann<sup>7)</sup>, Fa-

---

<sup>1)</sup> Siehe die weiter unten angegebene Literatur.

<sup>2)</sup> H. Virchow, Virchows Arch. 6, 571 (1854).

<sup>3)</sup> Neubauer, Virchows Arch. 36, 303 (1866).

<sup>4)</sup> E. von Brücke, Sitzungsber. d. Wien. Ak. d. Wiss. 79, III, 267 (1867).

<sup>5)</sup> E. Gad, Dubois Reymonds Arch. f. Anat. u. Physiol. 1878, 181.

<sup>6)</sup> G. Quincke, Pflügers Arch. f. Physiol. 19, 129 (1879); Wiedemanns Ann. d. Physik 53, 593 (1894).

<sup>7)</sup> O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, 1, 522; Flüssige

mintzin<sup>1)</sup>, H. Ambronn<sup>2)</sup>, E. Gad und Heymanns<sup>3)</sup>, Brockbank<sup>4)</sup>, R. Funcke<sup>5)</sup>, F. G. Donnan<sup>6)</sup>, C. P. White<sup>7)</sup> u. a. untersucht worden. E. von Brücke gab den merkwürdigen Formen, welche in den Anfangsstadien dieser freiwilligen Dispersionsvorgänge auftreten, den Namen „Myelinformen“. Überläßt man derartige Systeme sich selbst resp. beschleunigt die Dispersion durch Umschütteln, so resultieren vielfach, z. B. beim Lezithin, durchaus stabile und räumlich homogene kolloide Lösungen, die sich in ihrem Verhalten Elektrolyten gegenüber als Systeme charakterisieren, welche eine Mittelstellung zwischen typischen Suspensoiden und Emulsoiden einnehmen. Neben Fällen, in denen diese freiwillige Dispersion in reines Wasser hinein stattfindet (Lezithin, Cholesterin), existieren auch andere kompliziertere, bei welchen z. B. die Gegenwart freien Alkalis nötig ist (siehe hierzu die freiwillige Emulgierung von Ölen, S. 296). Interessant ist der Umstand, daß sich auch Cholesterin- oder Seifenkristalle in der beschriebenen Art und Weise freiwillig kolloid auflösen.

Schließlich wird man vergeblich nach einer Grenze oder nach „scharfen Unterschieden“ suchen zwischen diesen Vorgängen der freiwilligen dispersen und kolloiden Aufteilung und den „eigentlichen“ Auflösungsprozessen von Stoffen, welche zu molekular- und iondispersen Systemen führen.

*b) Kondensationsmethoden.* Obwohl die Kondensationsvorgänge von Ionen und Molekülen zu ultramikroskopischen, mikro- und makroskopischen Teilchen an und für sich als mechanische

---

Kristalle, Leipzig 1904, 254; Drudes Ann. d. Physik 19, 22, 407 (1906); Die scheinbar lebenden Kristalle, Eßlingen 1907; Verhandl. d. Deutsch. physik. Gesellsch. 10, 321 (1908).

<sup>1)</sup> Famintzin, Bull. Acad. St. Pétersbourg 29, 414 (1888).

<sup>2)</sup> H. Ambronn, Ber. d. k. sächs. Ak. d. Wiss. 42, 425 (1890).

<sup>3)</sup> Gad und Heymanns, Engelmanns Arch. f. Physiol. 1890, 531.

<sup>4)</sup> Brockbank, Gall Stones, Birmingham 1893.

<sup>5)</sup> R. Funcke, Über das Verhalten von Heptylaminseifen gegen Wasser. Diss. Heidelberg 1900.

<sup>6)</sup> F. G. Donnan, Z. f. physik. Chem. 31, 42 (1900).

<sup>7)</sup> Ch. P. White, Medical Chronicle, March 1908.



Vorgänge, nämlich als Oberflächenverkleinerungen charakterisiert werden können, so sind doch anscheinend keine Fälle bekannt, in denen auch die Energiequellen dieser Prozesse mechanischer Natur sind. Es gelingt nicht z. B. durch Druck oder durch Herstellung von Übersättigung usw. molekulardisperse Phasen in kolloide zu kondensieren. Wohl aber ist es möglich, die Kondensationsvorgänge von molekulardispersen Phasen, die infolge von chemischen Reaktionen, begrenzter Löslichkeit usw. eintreten, durch mechanische Mittel aufzuhalten, ehe die sich bildenden Aggregate das kolloide Dispersitätsgebiet überschritten haben. Wir können m. a. W. nur von indirekten mechanischen Kondensationsmethoden zur Herstellung kolloider Lösungen sprechen.

Beispiele für diese indirekten Methoden finden wir in außerordentlicher Zahl in den Wirkungen der Schutzkolloide. Während bei vielen chemischen Reaktionen die entstehenden unlöslichen Produkte als grobe Niederschläge ausfallen, kann durch die Gegenwart von Schutzkolloiden eine Aggregation zu Teilchen von geringerem als kolloidem Dispersitätsgrad verhindert werden. Im gleichen Sinne wirkt eine Erhöhung der inneren Reibung des ganzen Reaktionsmediums. Da auf diese Schutzwirkungen schon früher (siehe § 59, c) ausführlich eingegangen ist, können weitere Ausführungen unterbleiben. Nur darauf soll noch hingewiesen werden, daß offenbar auch Kondensationsprozesse molekulardisperser Phasen, die nicht auf chemischen Vorgängen sondern z. B. auf begrenzter Löslichkeit beruhen, durch Schutzkolloide in wechselndem Grade verhindert werden können. So wäre es z. B. theoretisch möglich, daß man zu einer bei höherer Temperatur gesättigten molekulardispersen Lösung ein Schutzkolloid zusetzte, das beim Abkühlen der Lösung und Auskristallisieren des bei tieferen Temperaturen unlöslichen Überschusses ein Anwachsen der Kriställchen zu mikroskopischen Dimensionen verhindern und somit Anlaß zur Entstehung eines Suspensoids geben würde. In der Tat hat schon R. E. Liesegang<sup>1)</sup> auf diese Weise

---

<sup>1)</sup> R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. 2, 307 (1908).

versucht „kolloides Eis“ zu erhalten, und von J. Alexander<sup>1)</sup> sind ähnliche verzögernde oder verhindernde Wirkungen von Kolloiden auf die Kristallisation von Gips und Wasser usw. beobachtet worden.<sup>2)</sup>

### § 63. Elektrische Herstellung kolloider Systeme.

Auch mit Hilfe elektrischer Energie lassen sich sowohl grob disperse und makroheterogene Systeme zu kolloiden Gebilden dispergieren als auch molekulardisperse Phasen zu Systemen von geringerem Dispersitätsgrade kondensieren.

*a) Dispersionsmethoden.* Schon älteren Forschern wie Ritter, Davy, G. Magnus, Plücker u. a.<sup>3)</sup> war es bekannt, daß viele Stoffe und besonders Metalle zu außerordentlich feinen Teilchen zerstäubten, falls man zwischen zwei Stücken eine kräftige elektrische Entladung vor sich gehen ließ. Durch Auffangen dieser Stäubchen auf Glasplatten gelang es z. B. außerordentlich dünne Schichten von Silber usw. herzustellen. G. Bredig<sup>4)</sup> machte nun, ausgehend von diesen Beobachtungen die interessante und folgenreiche Entdeckung, daß bei Zerstäubung von Metallen durch Herstellung eines Gleichstrom-Lichtbogens innerhalb Wassers von genügender Reinheit, klare und filtrierbare, prachtvoll gefärbte Dispersoide entstanden, welche die suspendierte Metallphase dauernd in Lösung hielten und sich auch in andern Beziehungen durchaus als suspensoide Kolloide erwiesen. Nach Bredig haben eine ganze Anzahl von Forschern diese interessante Herstellungs-

---

<sup>1)</sup> J. Alexander, Koll.-Zeitschr. 4, 86 (1909).

<sup>2)</sup> Das hier angedeutete Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen wäre jedenfalls von ungewöhnlicher Einfachheit, so daß eine nähere experimentelle Untersuchung über den hindernden Einfluß von verschiedenen Schutzkolloiden auf die Kristallisation übersättigter molekulardisperser Lösungen wohl lohnen dürfte.

<sup>3)</sup> Siehe bez. der älteren Literatur G. Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901, 22.

<sup>4)</sup> G. Bredig, Z. f. angewandte Chem. 1898, 951; Z. f. Elektroch. 4, 514 (1898); Z. f. physik. Chem. 32, 127 (1900); Anorgan. Fermente, Leipzig 1901; G. Bredig und F. Haber, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3741 (1899).

weise kolloider Lösungen studiert und weiter ausgebildet. Es seien genannt J. Billitzer<sup>1)</sup>, F. Ehrenhaft<sup>2)</sup>, J. C. Blake<sup>3)</sup>, K. Degen<sup>4)</sup>, A. Müller<sup>5)</sup> und Mitarbeiter, E. F. Burton<sup>6)</sup>, O. Scarpa<sup>7)</sup> und vor allen The Svedberg<sup>8)</sup>. Von den verschiedenen Modifikationen der Bredigschen Methode, welche zur elektrischen Herstellung suspensoider Systeme angewandt wurden, sei erwähnt das kompliziertere elektrolytische Verfahren von J. Billitzer sowie die ingeniöse Versuchsanordnung von The Svedberg mit oszillatorischen Entladungen und bereits möglichst weitgehend dispergierten Stoffen. (Näheres über diese Methoden ist in den zitierten Arbeiten einzusehen.) Dank den Untersuchungen der genannten Forscher ist es gelungen ungefähr sämtliche feste Elemente (darunter die Alkalimetalle Cs, Rb, K, Na, ferner C, Si, S usw.) in geeigneten Dispersionsmitteln in den kolloiden Zustand überzuführen. Die meisten dieser Sole zeichnen sich durch ungewöhnlich prächtige Färbungen aus. So ist z. B. nach Svedberg das Li-Äthyläthersol braun, das Na-Sol (im gleichen Dispersionsmittel) je nach der Teilchengröße purpurn, violett bis blau, das K-Sol blau bis blaugrün, das Rb-Sol grünlichblau bis grünlich gefärbt usw.

Was die Theorie dieser Methoden anbetrifft, so sei nur der Hinweis gegeben, daß man chemische Reaktionen zwischen Metall und Dispersionsmittel resp. in ihm gelösten Gasen (V. Kohlschütter)<sup>9)</sup>, Verdampfungs- und Kondensationsvor-

---

<sup>1)</sup> J. Billitzer, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1929 (1902).

<sup>2)</sup> F. Ehrenhaft, Anz. d. Wiener Akad. d. Wiss. 39, 241 (1902).

<sup>3)</sup> J. C. Blake, Sill. Amer. J. of Science [4] 16, 381, 431, 433 (1903).

<sup>4)</sup> K. Degen, Beitr. z. Kenntn. koll. Metallösungen. Diss. Greifs.

<sup>5)</sup> A. Müller (mit Nowakowski und Lucas), Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3779 (1905); Z. f. Elektrochem. 11, 522 (1905).

<sup>6)</sup> E. F. Burton, Philos. Mag. [6], 11, 425 (1906); E. F. Burton und Philipps, Proc. Cambr. Phil. Soc. 13, 260 (1906).

<sup>7)</sup> O. Scarpa, Il nuovo Cimento 11, 80 (1906).

<sup>8)</sup> The Svedberg, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3616 (1905); 39, 1705 (1906); Nov. Act. Reg. Soc. Scient. Upsaliensis, Ser. IV, 2, Nr. 1 (1907).

<sup>9)</sup> Siehe die Diskussionen über elektrische Zerstäubung (V. Kohl-



gänge der Metalle usw. für die beobachteten Wirkungen verantwortlich gemacht hat, ohne daß eine überzeugende begriffliche Analyse sich bisher ergeben hat. Von energetischem Gesichtspunkte aus stellt sich die elektrische Dispersion qualitativ sehr einfach als eine Folge der durch die große elektrische Potentialdifferenz vermehrten freien Oberflächenenergie zweiter Art dar, welche umgekehrt wie die erster Art zunimmt bei Einführung von elektrischer Energie in das System. Eine quantitative Prüfung der Angemessenheit dieser Auffassung steht allerdings noch aus. — Erwähnt sei noch, daß bei der Bredigschen elektrischen Zerstäubungsmethode durch Gleichstrom fast ausschließlich die Kathode zerstäubt und somit das Kolloid liefert, während bei der Svedbergschen Versuchsanordnung mit oszillatorischen Strömungen beide Elektroden gleich stark zerstäubt werden. Über eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens siehe die zitierten Arbeiten von Bredig und Svedberg.

*b) Kondensationsmethoden.* Zu den vielen merkwürdigen Erscheinungen, welche die neuere Elektronenphysik unserm Verständnis näher gebracht hat, gehören die sog. Kondensationserscheinungen und Nebelbildungen von Dämpfen usw., wie sie bei bestimmten elektrischen Entladungsvorgängen, bei Bestrahlung mit ultravioletterm Lichte, Röntgenstrahlen usw. auftreten<sup>1)</sup>. Die Theorie dieser Kondensationserscheinungen besagt, daß die dispersen Elektrizitätsmengen (Elektronen), deren Bewegungen die genannten Strahlungsercheinungen ausmachen, als Keime auf den molekulardispersen Dampf wirken. Ohne auf die Theorie der „Keimwirkungen“ einzugehen, können wir aus diesen vielfach variierten elektrischen und photoelektrischen Kondensationsvorgängen für uns das Resultat ableiten, daß auch elektrische Energie prinzipiell imstande ist, molekular-

---

schütter, W. Fischer, J. Stark usw.) in Z. f. Elektrochem. 1908 und 1909.

<sup>1)</sup> Siehe hierüber die neueren Lehrbücher der Physik und die speziellen Werke über Elektronik usw., z. B. J. J. Thomson, Elektrizität und Materie, Leipzig 1904; A. Righi, Die moderne Theorie d. physik. Erscheinungen 1905 usw.

dispersen Systemen einen geringeren Dispersitätsgrad zu erteilen. Allerdings sind die für diese elektrischen Kondensationsvorgänge typischen Systeme solche von der Zusammensetzung  $G + Fl$ , während entsprechende Herstellungsmethoden flüssiger kolloider Lösungen aus Molekulardispersoiden anscheinend noch nicht gefunden worden sind. Wohl aber spricht das Auftreten verschiedener Färbungen bei elektrischer oder photoelektrischer Bestrahlung mancher Mineralien, z. B. vieler Edelsteine<sup>1)</sup> dafür, daß feste kolloide Lösungen auf dem Wege der elektrischen Kondensation ohne große Schwierigkeiten dargestellt werden können.

#### § 64. Entstehung disperser Systeme durch Belichtung.

Im engsten Zusammenhang mit den im vorigen Paragraphen erörterten elektrischen Wirkungen stehen die Beziehungen zwischen strahlender Energie von den Wellenlängen, die man als „photische“ Energie zusammenfassen kann, und der Entstehung disperser Systeme. Es soll hier abgesehen werden von den bereits angedeuteten Dispersitätsänderungen infolge von photoelektrischen Strahlungen wie Röntgen-, Radium- usw.-Strahlen. Auch der Einfluß gewöhnlicher Belichtung kann sowohl dispergierend als kondensierend wirken. Allerdings lassen sich zurzeit auch hier wesentlich nur die Tatsachen der bezeichneten Dispersitätsänderungen demonstrieren; zur praktischen Anwendung dieser Erscheinungen als Herstellungsmethoden kolloider Lösungen ist es bisher nur in wenigen Fällen gelangt, obgleich zweifellos von beiden Seiten her kolloide Dispersitätsgrade erzielt werden können.

*a) Dispersionsmethoden.* Schon von Schultz-Sellack<sup>2)</sup> wurde die merkwürdige Tatsache gefunden, daß Jodsilberkristalle im Licht zu außerordentlich feinem Pulver „zerstäubt“

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. C. Doelter, Koll.-Zeitschr. 4, 188 (1909); ferner J. M. Eder, Photochemie. 3. Aufl. Halle 1906, 124ff.

<sup>2)</sup> Siehe die zusammenfassende Darstellung dieser und verwandter Erscheinungen in O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, 1, 240; ferner J. M. Eder, Photochemie. 3. Aufl. Halle 1906, 117ff., speziell 122 usw.

wurden, während Chlor- und Bromsilberkristalle ähnliche aber nicht so weitgehende mechanische Veränderungen erlitten. In der Folge sind eine große Anzahl derartiger „durch Licht bewirkter Veränderungen des Molekularzustandes“, im speziellen „Depolymerisationen“ usw. beobachtet worden (siehe die zit. Werke von O. Lehmann und J. M. Eder). In neuerer Zeit haben insbesondere Lenard und Wolf<sup>1)</sup>, G. Bredig und Pemsel<sup>2)</sup>, Lüppo-Cramer<sup>3)</sup>, W. Scheffer<sup>4)</sup> u. a. auf ähnliche Zerstäubungsvorgänge namentlich unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes aufmerksam gemacht. Nach Lenard und Wolf werden nicht nur Metalle sondern auch homogene Flüssigkeiten und Lösungen unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes zerstäubt. Eine nähere Untersuchung dieser interessanten Erscheinungen im Hinblick auf die Darstellung kolloider Lösungen steht noch aus.

*b) Kondensationsmethoden.* Auch „Polymerisationserscheinungen“, die unter dem Einfluß des Lichtes auftreten, scheinen mehrfach, allerdings vorwiegend an festen oder pulverförmigen Stoffen beobachtet worden zu sein (Photopolymerisation)<sup>5)</sup>. So gehört das schon zum Teil erwähnte Auftreten von Farben in Mineralien, Gläsern usw. bei Belichtung wahrscheinlich zu photischen Kondensationsvorgängen, die zur Entstehung kolloider Phasen führen. Schließlich muß auch der beschleunigende und orientierende Einfluß des Lichtes auf die Kristallisation mancher Stoffe (Photokristallisation)<sup>6)</sup> hierher gezählt werden.

Von besonderem kolloidchemischen Interesse ist sodann die Tatsache, daß eine Anzahl chemischer Kondensations-

---

<sup>1)</sup> Lenard und Wolf, Wiedem. Ann. d. Physik, 37, 443 (1889).

<sup>2)</sup> G. Bredig und Pemsel, Arch. f. wiss. Photographie 1, 33 (1899).

<sup>3)</sup> Lüppo-Cramer, Photogr. Rundschau 1908, Heft 18.

<sup>4)</sup> W. Scheffer, Z. f. Elektrochem. 14, 489 (1908).

<sup>5)</sup> Siehe die zit. Werke von Lehmann und Eder, spez. das letztere 119ff., sowie viele Beispiele bei organischen Verbindungen 329ff.

<sup>6)</sup> J. M. Eder, l. c. 123.



prozesse zur Herstellung kolloider Lösungen durch Belichtung stark beschleunigt, ja unter Umständen praktisch erst hervorgerufen werden können. So zeigte z. B. F. Küspert<sup>1)</sup>, daß die Bildung von kolloidem Silber in Wasserglaslösung durch Reduktion eines Silbersalzes mit Formaldehyd weitgehend von der Belichtung abhängt. Auch bei der Reduktion von Goldsalzen mit Sacharose, die zur Entstehung kolloider Goldlösungen führt, fand L. Vanino<sup>2)</sup>, daß sowohl Tages- wie Quecksilberlicht die Reaktion wesentlich beschleunigt. Daß diese kondensierende Lichtwirkung sogar zu Koagulationsvorgängen führen kann, wird in Kap. 21 gezeigt werden.

## § 65. Chemische und elektrochemische Entstehung kolloider Systeme.

*a) Allgemeines.* Bei weitem die häufigsten, vielseitigsten und am eingehendsten studierten Herstellungsmethoden kolloider Systeme sind diejenigen, welche mit Hilfe chemischer und elektrochemischer Reaktionen den gewünschten Effekt erzielen. Man kann sagen, daß das Hauptinteresse der Kolloidchemiker, welche nicht von physikalischen oder physikalisch-chemischen Gesichtspunkten an das Studium der Kolloide herantreten, sich auf die Ausarbeitung neuer chemischer Herstellungsprozesse kolloider Systeme erstreckte. Es würde natürlich den Rahmen eines „Grundrisses“ weit überschreiten, falls ein Versuch gemacht würde, auch nur die Mehrzahl dieser Methoden zu beschreiben. Ein solches Unternehmen erscheint insbesondere überflüssig angesichts der Voranzeige einer umfangreichen (ca. 35 Bogen starken) Monographie von The Svedberg: *Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe* (Dresden, Verlag Th. Steinkopff), ein Werk, das dieses Gebiet jedenfalls erschöpfend darstellen wird. Nur eine Hervorhebung der wichtigsten Gruppen chemischer Herstellungsmethoden kolloider Lösungen kann hier gegeben

---

<sup>1)</sup> F. Küspert, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2815, 4066, 4070 (1902).

<sup>2)</sup> L. Vanino, Koll.-Zeitschr. 2, 51 (1907).

werden. Auch die Literatur der chemischen Darstellungsmethoden, die mehrere hundert Nummern zählen würde, kann hier nicht angeführt werden. Dieselbe muß in dem Svedbergschen Werke sowie in den Referaten der Koll.-Zeitschr. 1—4 eingesehen werden.

Allgemein werden die hier zu besprechenden Darstellungsmethoden dadurch charakterisiert, daß mittels chemischer und elektrochemischer Reaktionen solche Veränderungen des Dispersitätsgrades vorgenommen werden, die zu kolloiden Systemen aus gröberen oder feineren Dispersoiden führen. Mit andern Worten liefert die chemische Energie die Arbeit, welche sich je nach den Umständen in Oberflächenenergie erster oder zweiter Art, in Dispersitätsverkleinerungen oder -vergrößerungen umsetzt.

*b) Dispersionsmethoden.*

1. Darstellung durch Auswaschen und Dialyse. Eine der ältesten chemischen Dispersionsmethoden beruht auf der Entfernung molekular- und iondisperser Beimengungen aus amorphen oder mikrokristallinen Niederschlägen. Es geschieht dies z. B. durch ausgiebiges Waschen der frischgebildeten Niederschläge auf dem Filter mit dem reinen Dispersionsmittel. Aus der Praxis der analytischen Chemie ist bekannt, daß die Niederschläge vieler Metallsulfide, Hydroxyde usw. bei längerem Auswaschen z. B. mit destilliertem Wasser „durchs Filter gehen“, d. h. kolloid aufgelöst werden. Die analytische Vorschrift, derartige Niederschläge nur mit Elektrolytlösungen auszuwaschen, bezweckt diese Dispergierung zu verhindern. Eine andere bequemere Methode zur Entfernung der Elektrolyte besteht in andauernder Dialyse der mit dem reinen Dispersionsmittel aufgeschwemmten Suspensionen der grob dispersen Niederschläge. Auf diese letztere Weise sind schon von Th. Graham viele Stoffe wie Metallhydroxyde, Kieselsäure, Wolframsäure, Zinnsäure, Molybdänsäure usw. in kolloidem Zustande hergestellt worden.

Was die Theorie dieser Methoden anbetrifft, so kann man zunächst sagen, daß durch die Entfernung der Elektrolyte ihre koagulierenden Wirkungen ebenfalls aufgehoben werden.

Offenbar genügt aber die Entfernung dieser den Dispersitätsgrad verringernden Wirkungen nicht, um umgekehrt die darauffolgenden Dispersitätsvergrößerungen verständlich zu machen. Man ist vielmehr zu der Annahme gezwungen, daß derartige Niederschläge reinem Wasser gegenüber freie expansive Oberflächenspannung, d. h. Löslichkeit und zwar kolloide Löslichkeit besitzen.

2. Darstellung durch Anätzung. Manche Niederschläge können nicht direkt durch Entfernung elektrolytischer Verunreinigungen mittels Auswaschen und Dialyse in den kolloiden Zustand übergeführt werden, sondern bedürfen eine vorherige Behandlung mit verdünnten Säuren, Basen, Salzen usw. Die Niederschläge werden in der Regel abwechselnd mit Elektrolytlösungen und reinem Wasser gewaschen; höhere Temperatur erweist sich dabei als vorteilhaft. Nachdem diese Prozeduren gewisse Zeit gedauert haben, löst sich der Niederschlag in reinem Wasser zu einer kolloiden Lösung. Derartige Verfahren waren schon L. Wöhler (1839), H. Schulze, Cl. Winkler u. a. bekannt und sind in der Folge vielfach ausgearbeitet worden. In neuerer Zeit hat eine von H. Kužel ausgearbeitete „Ätzungsmethode“, mittels welcher fast alle Metalle in kolloidem Zustande durch abwechselndes Behandeln mit verdünnten Säuren und Laugen hergestellt werden können, große technische Bedeutung erlangt.<sup>1)</sup>

Die Erklärung dieser „mechanischen Auflockerung des festen Stoffes mittels partieller Lösung“ (A. Müller) dürfte in vielen Fällen darauf beruhen, daß durch die chemische Auflösung unter Salzbildung die Teilchen des Niederschlags allmählich immer kleiner werden, bis sie kolloide Dispersitätswerte und damit die Fähigkeit zu Brownscher Bewegung, Diffusion, ferner Schwebefähigkeit usw. erlangen (P. P. von Weimarn<sup>2)</sup>). Bei der Kuželschen Methode durch Waschen

---

<sup>1)</sup> H. Kužel, D. R. P. Anmeldung. 12 g K 30900. 12. Dez. 1905; siehe auch A. Lottermoser, Chem.-Ztg. 1908, 311; Koll.-Zeitschr. 2, 347 (1908). — Die Kuželschen Kolloide werden zur Herstellung von Glühlampenfäden benutzt.

<sup>2)</sup> P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 4, 123ff. (1909).



mit verdünnten Säure- und Alkalilösungen ist man allerdings versucht, auch die speziell von Perrin studierten Kontakt-elektrisierungen herbeizuziehen (siehe § 47 u. 48) und die beobachteten Dispergierungserscheinungen mit der Bredigschen elektrischen Methode „durch Wechselstrom“ in Parallele zu setzen.

3. Peptisationsmethoden. Das Charakteristikum der wegen ihrer Analogie mit der peptischen Eiweißverdauung von Th. Graham als „Peptisationen“ bezeichneten Dispersionsmethoden besteht darin, daß die hinzugesetzten Stoffe, welche die Dispergierung veranlassen, nicht wie bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Vorgängen durch Auswaschen usw. wieder entfernt werden müssen, sondern daß sie in der Regel in dem entstehenden Kolloid verbleiben. Ja diese Peptisatoren tragen in manchen Fällen wesentlich zu der Stabilität des kolloiden Systems bei, insofern als durch Entfernung derselben in vielen Fällen Koagulationsvorgänge eintreten. Je nach der Beschaffenheit des „Peptisators“ können wir folgende Gruppen von Peptisationserscheinungen unterscheiden.

a) Peptisation durch Ionen. Diese vielleicht wichtigsten Peptisationsmethoden wurden in neuerer Zeit besonders von R. Zsigmondy, E. Jordis, J. Duclaux, A. Lottermoser, P. P. von Weimarn usw. untersucht.<sup>1)</sup> E. Jordis führte für diese dispergierenden Ionen den Namen „solbildende Ionen“ ein. Charakteristisch für diese Dispersionsmethoden ist vor allem die meist minimale Konzentration, in welcher die Ionen peptisieren. So ist nach Th. Graham ein Teil NaOH in 10000 Teilen Wasser gelöst imstande, 200 Teile Kieselsäure bei 100° in einer Stunde zu verflüssigen.<sup>2)</sup> Ähnliches gilt für die Peptisation amorphen Jodsilbers durch KJ, BaJ<sub>2</sub> usw. Sodann hat sich namentlich durch die Studien von A. Lottermoser<sup>3)</sup> das interessante Resultat ergeben, daß

---

<sup>1)</sup> Literatur siehe Koll.-Zeitschr. 1, 11 (1906); 2, 156, Suppl. 1, IV, 361 usw.; 3, 13, 31, 126, 153 (1908); 4, 123 ff. (1909) usw.

<sup>2)</sup> Zit. nach A. Müller, Allg. Chemie d. Koll. Leipzig 1907, 8.

<sup>3)</sup> A. Lottermoser, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. 1; Z. f. physik. Chem. 60, 451 (1907); 62, 359 (1908), siehe auch P. P. von Weimarn, l. c.

die Konzentration des solbildenden Ions insofern eine wichtige Rolle spielt, als die Peptisation bei einer von Fall zu Fall verschiedenen Konzentration ein Optimum erreicht. Sowohl bei höherer als auch bei niederer Konzentration ist das Solbildungsvermögen geringer. Die Analogie dieses Verhaltens mit den in § 59, g geschilderten stabilisierenden Wirkungen gewisser  $\text{OH}'$ -Konzentrationen und Suspensionen wie auf Kolloide ist augenscheinlich. Mit einiger Wahrscheinlichkeit gehören auch die starken Wirkungen geringer Elektrolytmengen auf die Löslichkeit mancher Eiweißkörper (Globulin, Kasein usw.) zu diesen Ionenpeptisationen.<sup>1)</sup>

Von einer befriedigenden Theorie dieser dispergierenden Ionenwirkungen sind wir noch weit entfernt. A. Lottermoser formuliert die Bedingungen für das Eintreten eines Peptisationsvorganges in folgenden Sätzen: „I. Bringt man zu einem amorphen Stoff ein Ion (oder auch ein verwandtes Ion) in höherer Konzentration, als dieser Stoff selbst in Lösung zu schicken imstande ist, so wird dieser in das Hydrosol verwandelt. II. Bedingung für das Gelingen dieser Reaktion ist, daß der Stoff sich in einem Zustand befindet, daß er der durch Hinzutreten des Ions bei der Peptisierung stattfindenden Molekülkomplexverkleinerung oder einer Quellung fähig ist, d. h. er muß eine ganz bestimmte physikalische Beschaffenheit besitzen.“ Wie man sieht, sind diese theoretischen Vorstellungen noch einigermaßen unbestimmt. Eine andere von P. P. von Weimarn<sup>1)</sup> entwickelte ziemlich komplizierte Theorie der Peptisationserscheinungen, in denen komplexe Verbindungen des kolloiden Stoffs mit den peptisierenden Ionen sowie die Abhängigkeit der Löslichkeit der kolloiden Phase von ihrem Dispersitätsgrade eine große Rolle spielen, erscheint ebenfalls noch nicht als vollkommener theoretischer Ausdruck der Tatsachen, schon darum nicht, weil sie auf die Analogie mit der

---

<sup>1)</sup> Siehe hierüber die neueren umfangreichen Arbeiten von W. B. Hardy (Journ. of Physiol. 33, 251, 1905/6), Mellanby (ibidem 33, 338, 1905/6), T. B. Robertson (Journ. Biol. Chem. 2, 317, 1907).

<sup>2)</sup> P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 4, 123 (1909).

Peptisation grober Dispersionen von der verschiedenartigsten chemischen Zusammensetzung nicht Rücksicht nimmt.<sup>1)</sup>

β) Peptisation durch Kolloide. Eine zweite wichtige Art von Peptisationserscheinungen werden durch die dispergierende Wirkung von Kolloiden auf amorphe usw. grobdisperse Phasen hervorgerufen. Schon das physiologisch-chemische Modell, die Pepsinverdauung, zeigt, wie durch ein kolloides Fermentgemisch ein anderer kolloider Stoff (Eiweiß) depolymerisiert wird, d. h. neben chemischen Veränderungen auch eine Abnahme seiner Molekulargröße (Albumosenbildung), m. a. W. also eine Zunahme seines Dispersitätsgrades erfährt. Derartige kolloide Peptisationen sind u. a. von V. Henri und Iscovesco<sup>2)</sup> und besonders eingehend von B. Szilard<sup>3)</sup> untersucht worden. Die ersteren Autoren stellten z. B. fest, daß die Niederschläge, welche durch Zusatz von kolloidem Eisen zu Eieralbumin oder kolloidem Arsentrisulfid gebildet werden, wieder aufgelöst (peptisiert) werden durch einen Überschuß von kolloidem Eisen. Eine Fülle derartiger Erscheinungen namentlich an den kolloiden Salzen polyvalenter Erden (Th, U, Zr usw.) finden sich in der zit. Schrift von Szilard. Dieser Forscher hatte sich als besondere Aufgabe die Herstellung anorganischer Modelle für die verschiedenen Lösungsvorgänge der Eiweißstoffe vorgenommen. — Auch die Theorie dieser Vorgänge befindet sich noch in den ersten Anfängen.

## § 66. Chemische und elektrochemische Herstellung kolloider Systeme: Fortsetzung.

### *c) Kondensationsmethoden.*

1. Allgemeines. Das allgemeine Prinzip der chemischen Kondensationsmethoden zur Darstellung kolloider Systeme be-

---

<sup>1)</sup> Auch die lösenden Wirkungen von Ionen auf Eiweißkörper werden in der Regel mit Hilfe von Komplexverbindungen gedeutet (Hardy, Mellanby, Robertson usw.).

<sup>2)</sup> V. Henri und Iscovesco, C. r. Soc. de Biologie 61, 197 (1906); Ref. in Koll.-Zeitschr. 2, 116 (1907).

<sup>3)</sup> B. Szilard, Beiträge z. allgem. Kolloidchemie. Dresden 1908.



steht darin, daß man chemische Reaktionen in Molekular- und Iondispersoiden vor sich gehen läßt, die den Stoff, welchen man in kolloidem Zustande herzustellen wünscht, als Reaktionsprodukt ergeben. Dieses naturgemäß erst molekular-disperse Reaktionsprodukt läßt man „kondensieren“, d. h. man erteilt ihm auf irgendeine Weise einen geringeren kolloiden Dispersitätsgrad. Die chemischen Kondensationsmethoden gehören zweifellos zu den ältesten, am häufigsten angewandten und besonders eingehend studierten Herstellungswegen kolloider Systeme. Ihre außerordentliche Verbreitung und Mannigfaltigkeit erklärt sich daraus, daß offenbar die allerverschiedensten chemischen Reaktionen in diesem Sinne benutzt werden können.

2. Die wichtigsten chemischen Reaktionen, die zu kolloiden Systemen durch Kondensationsvorgänge führen. Zu den wichtigsten, d. h. verbreitetsten und am eingehendsten studierten Reaktionen zur Herstellung kolloider Lösungen auf dem Kondensationswege gehören folgende.

α) Reduktionen. Reduktionsvorgänge führen insbesondere zur Darstellung von Elementen in kolloidem Zustande. Es sind die ältesten, überhaupt zur Herstellung kolloider Lösungen z. B. des kolloiden Goldes benutzten Reaktionen. Das Reduktionsmittel kann ein Gas sein (Reduktion von Silber-salzen durch Wasserstoff, von Goldsalzen durch  $\text{CO}_2$ , von Schwefelverbindungen durch  $\text{H}_2\text{S}$  usw.), ein Elektrolyt (Reduktion von Goldchlorid durch Zinnchlorür usw.), es kann vor allem in den verschiedenartigsten organischen Verbindungen bestehen (organische Salze, Formaldehyd, Hydrazin, Hydroxylamin, Akrolein, Zucker, Stärke, ätherische Öle usw. usw.). Auch durch die reduzierende Stoffwechsellätigkeit eines Schimmelpilzes (*Aspergillus oryzae*) können nach L. Vanino und F. Hartl<sup>1)</sup> kolloide Goldlösungen hergestellt werden.

β) Hydrolysen. Hydrolytische Reaktionen, die zu Stoffen in kolloidem Zustande führen, können bewirkt werden durch alle Faktoren, die die Hydrolyse eines molekulardispers ge-

---

<sup>1)</sup> L. Vanino und F. Hartl, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3620 (1904).

lösten Stoffes befördern. So ruft bekanntlich einfache Verdünnung z. B. die Entstehung von kolloidem Eisenhydroxyd in Eisenchlorid- oder Eisennitratlösungen hervor. Höhere Temperatur steigert die Hydrolyse und damit die hydrolytische Entstehung von Stoffen in kolloidem Zustande. Auch durch Dialyse oder Verdampfen hydrolytisch gespaltener Lösungsbestandteile (z. B. organischer Säurereste) können kolloide Lösungen entstehen (Darstellung vieler Metallhydroxyde aus den Metallazetaten usw.). Auch weitgehendere Dissoziationen in anderen Lösungsmitteln z. B. in Alkohol (Alkoholyse, C. Neuberg) führen auf die geschilderte Weise zu kolloiden Lösungen.

γ) Wechselzersetzungen. Als Beispiel für diese Reaktionsvorgänge sei die von P. P. von Weimarn<sup>1)</sup> eingehend studierte, zu kolloidem  $\text{BaSO}_4$  führende Reaktion  $\text{MnSO}_4 + \text{Ba}(\text{CNS})_2 = \text{Mn}(\text{CNS})_2 + \text{BaSO}_4$  (koll.) genannt. Nach E. Jordis<sup>2)</sup> sollen überhaupt die meisten chemischen Kondensationsmethoden zur Darstellung kolloider Metallhydroxyde, Metallsulfide, kolloider Säuren usw. auf entsprechenden Wechselzersetzungen beruhen.

#### *d) Theorie der chemischen Kondensationsmethoden.*

##### 1. Die Bedingungen der kolloiden Kondensation.

Wird infolge irgendeiner chemischen Reaktion ein molekulardispers gelöstes Reaktionsprodukt gebildet, so können zweierlei Folgeerscheinungen auftreten. Entweder ist das Reaktionsprodukt in dem gewählten Reaktionsprodukt vollkommen molekulardispers löslich, oder aber es ist dies nicht und muß als „unlöslicher“ Niederschlag in fester oder flüssiger Form ausfallen. Ist das Reaktionsprodukt teilweise im Reaktionsmedium löslich, so tritt nur bei Reaktionen in größeren Konzentrationen der zweite Fall, das Ausscheiden des un-

---

<sup>1)</sup> P. P. von Weimarn, siehe die zahlreichen Abhandlungen in Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4 usw.

<sup>2)</sup> E. Jordis, Sitzungsber. d. phys.-med. Ges. Erlangen, 36, 49 (1904).

löslichen Überschusses, ein. Beide Folgen, das Gelöstbleiben sowie das Ausfallen als Niederschlag können offenbar nur als vorbereitende Stadien für die Entstehung kolloider Systeme angesehen werden. Damit der gewünschte mittlere Dispersitätsgrad erreicht wird, muß die Reaktion so geleitet werden, daß

1. der in den kolloiden Zustand zu bringende, als Reaktionsprodukt entstehende Stoff nicht oder nur beschränkt im Reaktionsmedium molekulardispers löslich ist; ferner muß bewirkt werden, daß

2. die Abscheidung des unlöslichen (oder nur teilweise löslichen) Reaktionsproduktes unter Bedingungen erfolgt, die das Anwachsen oder Verschmelzen der sich ausscheidenden Teilchen zu Aggregaten von geringerem als kolloidem Dispersitätsgrad verhindern.

Bevor wir zur näheren Erörterung dieser zwei für die Theorie aller chemischer Kondensationsmethoden fundamentalen Sätze übergehen, sei erwähnt, daß dieselben von P. P. von Weimarn<sup>1)</sup> aufgefunden und ausführlich untersucht worden sind. Die Allgemeingültigkeit dieser zwei Prinzipien erwies der genannte Forscher aufs glänzendste dadurch, daß er selbst, geführt von diesen Sätzen, ca. 200 verschiedene chemische Verbindungen (Salze, Elemente usw.) unter Benutzung verschiedenartiger Bildungsreaktionen (Wechselersetzung, Reduktion, Hydrolyse usw.) in den kolloiden Zustand überführte. Die Bedingungen, welche frühere Forscher zur Darstellung kolloider Stoffe auf dem Kondensationswege angaben, lassen sich ungezwungen auf einzelne Anwendungen der genannten Prinzipien zurückführen. —

Was zunächst die postulierte molekulardisperse Unlöslichkeit des in den kolloiden Zustand zu versetzenden Reaktionsproduktes anbetrifft, so erscheint die Notwendigkeit dieser Bedingung eigentlich als selbstverständlich. Denn bei Vorhandensein von molekulardisperser Löslichkeit können kolloide

---

<sup>1)</sup> P. P. von Weimarn, siehe Koll.-Zeitschr. 2, 76 (1907) sowie die folgenden Seiten und Bände der Koll.-Zeitschr.



Systeme offenbar nicht existieren, oder höchstens, falls nämlich die Auflösungsgeschwindigkeit kleiner ist als die Bildungsgeschwindigkeit der kolloiden Phase, nur eine vorübergehende Existenz führen. So selbstverständlich also diese Bedingung erscheint, so interessant ist es auf der andern Weise, daß es in Fällen großer Löslichkeit<sup>1)</sup> des Reaktionsproduktes möglich ist, nur durch Zusatz eines sonst an der Reaktion unbeteiligten löslichkeitserniedrigenden Stoffes, z. B. auch durch Wahl eines andern Reaktionsmediums, kolloide Systeme herzustellen. So können z. B. Salze wie NaCl und NaBr, die im allgemeinen sehr gut löslich sind, dadurch in kolloider Form dargestellt werden, daß man ihre Bildungsreaktionen in Benzol, Toluol usw. ausführt, d. h. in Reaktionsmedien, in welchen die Stoffe sich nur äußerst wenig molekulardispers lösen (C. Paal<sup>2)</sup> und Mitarbeiter). Auf eine andere wichtige Folgerung der Löslichkeitserniedrigung des Reaktionsproduktes durch Zusätze z. B. verschiedener Alkohole wird im folgenden Abschnitt eingegangen werden.

Wichtiger weil häufiger und in mannigfaltigerer Weise erfüllbar ist die zweite Bedingung für die Entstehung kolloider Systeme auf dem Kondensationswege. Sie besteht, kurz gesagt, in der Verhinderung der Bildung und des Ausfallens grob disperser Niederschläge. Solche grob disperse Niederschläge entstehen durch Vereinigung der molekulardispersen ev. auch der kolloiden Teilchen (z. B. bei der Eiweißkristallisation) zu größeren Aggregaten, speziell zu Kristallen und Kapillarformen (Tröpfchen, Bläschen, Waben usw.). Um diesen Vorgang zu verhindern, genauer, um ihn auf einem Stadium aufzuhalten, in dem die dispersen Teilchen gerade einen kolloiden Dispersitätsgrad (eine spezifische Oberfläche zwischen  $5 \cdot 10^6$  bis  $5 \cdot 10^4$ ) erlangt haben, sind eine ganze Anzahl Mittel vorhanden.

---

<sup>1)</sup> Falls im vorliegenden Abschnitt nur das Wort „Löslichkeit“ gebraucht wird, so ist darunter stets die „gewöhnliche“, d. h. molekulardisperse Löslichkeit (im Gegensatz zur kolloiden Löslichkeit) zu verstehen.

<sup>2)</sup> C. Paal, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1436, 2859, 2863 (1906).

*I. Einfluss der Konzentration.* Wählt man sehr verdünnte Lösungen der Reaktionskomponenten, so daß auch nur eine sehr geringe Menge eines in einem großen Volum verteilten Niederschlags entsteht, so wird es augenscheinlich sehr lange dauern, bis die in Brownscher Bewegung befindlichen, zunächst molekulardispersen Teilchen des Reaktionsproduktes einander so häufig begegnet und miteinander verschmolzen sind, daß mikro- und makroskopische Niederschläge entstehen. Man wird also im allgemeinen erwarten können, in Reaktionen mit sehr verdünnten Lösungen die unlöslichen Reaktionsprodukte in kolloidem Zustand zu erhalten. In der Tat bestätigt die Erfahrung durchaus diesen Schluß. Es ist für die meisten Kondensationsmethoden (Reduktion, Hydrolyse usw.) charakteristisch und schon seit langem bekannt, daß man nur beim Arbeiten mit großen Verdünnungen gute Resultate erhält. Natürlich sind derartige Systeme nicht ohne weiteres im Gleichgewicht; die langsamen, weiter fortschreitenden Vergrößerungsprozesse der dispersen Teilchen rufen allmählich eine Verringerung des Dispersitätsgrades und ev. auch eine Koagulation hervor, Vorgänge, die man zu den „spontanen“ Zustandsänderungen kolloider Systeme rechnet (siehe § 60, e).

Ganz entsprechende Effekte, allerdings auf anderen Grundlagen, erhält man, wenn man sehr konzentrierte Lösungen als Reaktionskomponenten verwendet. Wegen der großen Zahl und Nähe der entstehenden Teilchen des Reaktionsproduktes findet in konzentrierten Reaktionsgemischen sofort und an vielen Stellen gleichzeitig ein Verschmelzen zu größeren Aggregaten statt. Durch diese außerordentlich schnelle und gleichzeitige Entstehung vieler Aggregate von nicht mehr molekularem Dispersitätsgrad wird aber die Vereinigung derselben zu mikro- und makroskopischen Gebilden verhindert und zwar insbesondere aus zwei Gründen: Einmal nimmt die Fähigkeit hochdisperser Teilchen, miteinander zu Kristallen usw. zu verschmelzen, zweifellos ab mit abnehmendem Dispersitätsgrad (siehe § 24, c). Andererseits hört aber auch die Brownsche Bewegung sehr schnell auf mit dem Wachstum der Teilchen-

größe (siehe S. 183). Aus diesen beiden Gründen werden beim gleichzeitigen Vorhandensein vieler und nicht mehr molekular-disperser Teilchen die Verschmelzungserscheinungen zu grob dispersen Aggregaten nur sehr langsam verlaufen, und es ergeben sich die Bedingungen für die Entstehung von Systemen eines mittleren Dispersitätsgrades z. B. von kolloiden Lösungen.<sup>1)</sup> — Über die Wirkungen der stärksten Konzentrationen siehe diesen Paragraphen, d, 2.

Auf Grund der beschriebenen Wirkungen extremer Konzentrationen<sup>2)</sup> läßt sich nun ein interessanter Satz ableiten, der den Dispersitätsgrad verknüpft mit den Konzentrationen der Reaktionskomponenten. Dieser ebenfalls von P. P. von Weimarn zuerst formulierte Satz besagt, daß der Dispersitätsgrad eines Niederschlags stetig mit der Konzentration der Reaktionskomponenten variiert mit der Eigentümlichkeit, daß bei mittleren Konzentrationen der Dispersitätsgrad des Niederschlags am geringsten ist und in beiden Konzentrationsrichtungen zunimmt. In der Tat konnte P. P. von Weimarn, der diese Abhängigkeit als „Niederschlagsformkoeffizienten“ bezeichnete, durch mehrere ausführliche Versuchsreihen an verschiedenen Beispielen zeigen, daß wirklich bei mittleren Konzentrationen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen z. B.

---

<sup>1)</sup> Eine besondere Versuchsanordnung, die auch bei mittleren Konzentrationen der Reaktionskomponenten kolloide Systeme ergeben kann, bilden die Reaktionen in kleinen Volumen, z. B. in Tropfen (P. P. von Weimarn). In diesem Falle verhindert die geringe absolute Menge des entstehenden Reaktionsproduktes, die selbst in dem extremen Fall, daß die ganze ausgeschiedene Menge zu einem einzigen Kristall kondensierte, nur ein etwa mikroskopisches Aggregat ergeben würde, ein Auswachsen der sich bildenden Aggregate zu grob dispersen Teilchen.

<sup>2)</sup> Es sei nochmals betont, daß es sich hier nicht nur um theoretische Überlegungen, sondern um weitgehend experimentell gestützte resp. aus Versuchen erst abgeleitete Gesetzmäßigkeiten handelt. Die Arbeiten P. P. von Weimarns enthalten eine große Zahl der verschiedensten experimentellen Belege für die Angemessenheit der vorgetragenen Anschauungen.



die größten Kristalle ausgeschieden wurden, und daß die Dimensionen derselben nach beiden Konzentrationsrichtungen hin stetig abnahmen. So publizierte er eine große Serie von Mikrophotographien<sup>1)</sup> der bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Niederschläge von  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usw., welche die bezeichnete Abhängigkeit in objektivster und überzeugendster Weise demonstriert. Was die für die kolloide Kondensation besonders in Betracht kommenden Konzentrationsgebiete und speziell das Gebiet der kleinen Konzentrationen anbelangt, so war hier die Abhängigkeit des Dispersitätsgrades der entstehenden Phase schon früher bekannt. So beruhen die Versuchsanordnungen, mittels welcher H. Picton und S. E. Linder, R. Zsigmondy u. a. (siehe S. 89, 91 usw.) sowohl Serien von Dispersoiden, deren Dispersitätsgrad zwischen dem grober Dispersionen, kolloider und molekulardisperser Systeme variierte, als auch insbesondere Kolloide verschiedenen Dispersitätsgrades herstellten, auf derartigen Variationen in der Konzentration der Reaktionskomponenten. Quantitative Messungen über die Beziehung zwischen Konzentration und Dispersitätsgrad der resultierenden Kolloide hat anscheinend zurzeit nur The Svedberg<sup>2)</sup> angestellt. Folgende Tabelle enthält seine bei der Herstellung von kolloidem Gold durch Reduktion mit Hydrazinchlorhydrat gewonnenen Resultate.

Tabelle 11.

Abhängigkeit der Teilchengröße kolloiden Goldes von der Konzentration der Reaktionskomponenten.<sup>3)</sup>

Reduktionskonzentration in Normalität	Teilchengröße in $\mu\mu$
$5 \cdot 10^{-3}$	343
$7 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$	37
$3 \cdot 10^{-4}$	20
$5 \cdot 10^{-5}$	13
$5 \cdot 10^{-6}$	nicht mehr bestimmbar

<sup>1)</sup> Siehe Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4.

<sup>2)</sup> The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 4, 168 (1909).

<sup>3)</sup> Der Goldgehalt wurde konstant gehalten und nur die Menge des Reduktionsmittels variiert.

Eine besonders interessante Serie von Suspensoiden mit anscheinend stetig variierendem Dispersitätsgrad ist sodann von A. Gutbier und F. Resenscheck<sup>1)</sup> hergestellt worden. Je nach der Konzentration des Reduktionsmittels (Phenylhydrazinchlorid), welches sie zur Darstellung von Goldhydrosolen aus Goldchloridlösungen anwandten, erhielten diese Forscher eine Serie von Solen, deren Farbe von rosa über rot, purpurrot, rotviolett, violettrot, blauviolett bis nach tiefblau variierte. Es ergab sich u. a., daß die Sole bei längerem Stehen sämtlich die Tendenz zeigten, ihre Färbung in der angegebenen Reihenfolge nach blau zu verändern. Wie aus dieser letzteren Tatsache, die zweifellos die optische Begleiterscheinung einer „spontanen“ Koagulation ist, hervorgeht, handelt es sich hier um eine Serie von Solen mit stetig zunehmendem Dispersitätsgrad (siehe hierzu auch Tab. 2 auf S. 89).

Die Möglichkeit, entsprechend dem Weimarnschen Gesetz des Niederschlagskoeffizienten kolloide Systeme von stetig variierendem Dispersitätsgrade herzustellen, ist augenscheinlich von fundamentaler Wichtigkeit für das Studium der Abhängigkeit der verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Dispersoide von ihrem Dispersitätsgrade.

*II. Einfluss der Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung.* Ein weiteres Mittel, um die Niederschlagsbildung nur bis zu kolloiden Dispersitätsgraden fortschreiten zu lassen, besteht in einer möglichst großen Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung. Denn je schneller die Niederschlagsbildung gleichzeitig an allen Stellen des Systems verläuft, um so weniger Zeit hat das zunächst noch molekulardisperse Reaktionsprodukt, sich zu einzelnen größeren Aggregaten zu vereinigen. Die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung wirkt hier in analoger Weise wie eine sehr große Konzentration der Reaktionskomponenten. Die Tragweite dieses Mittels, kolloide Kondensation hervorzubringen, geht vielleicht am besten aus folgenden Beispielen hervor. Es ist bekannt, daß manche Stoffe

---

<sup>1)</sup> A. Gutbier und F. Resenscheck, Z. f. anorg. Chem. 39, 112 (1904).

wie Aluminium-, Siliziumhydroxyd usw. unter gewöhnlichen Reaktionsbedingungen, d. h. beim schnellen Vermischen der Reaktionskomponenten nur in kolloidem (emulsoidem) Zustande erhalten werden. Daß für dieses Resultat wirklich in der Hauptsache die große Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung verantwortlich zu machen ist, zeigen die mineral-synthetischen Untersuchungen von Doveri, Macé, Fremy, H. Becquerel, de Schulten u. a.<sup>1)</sup>. Diesen Forschern gelang es nämlich durch sehr langsame Reaktionen, z. B. durch Zusammenbringen zweier verdünnter Lösungen mittelst eines Wollfadens usw. ausgebildete, vollflächige Kristalle der genannten und ähnlicher in der Regel nur in kolloidem Zustande bekannter Stoffe herzustellen. Manche dieser Versuche dauerten mehrere Jahre.

*III. Einfluss der Löslichkeitserniedrigung des Reaktionsproduktes.* Der Einfluß der Löslichkeitserniedrigung auf die Fälle, in denen das Reaktionsprodukt normalerweise molekular-dispers löslich ist, wurde bereits erörtert (siehe S. 313). Es hat sich nun herausgestellt, daß auch in den Fällen, in welchen das Reaktionsprodukt von vornherein im Reaktionsmedium wenig löslich ist, eine weitere Erniedrigung seiner Löslichkeit günstig auf die kolloide Kondensation wirkt. So fallen bekanntlich die meisten Erdalkalisalze in wässrigen Lösungen als grob disperse amorphe oder mikrokristallinische Niederschläge aus. Es gelingt aber durch Zusatz z. B. verschiedener Alkohole, welche die molekular-disperse Löslichkeit des Niederschlags auf einen noch kleineren Wert bringen, kolloide (emulsoide) Zustandsformen der genannten Salze zu erhalten. Diese Wirkungen löslichkeitserniedrigender Zusätze spez. der Alkohole waren schon H. Schiff<sup>2)</sup>, G. Buchner<sup>3)</sup>, A. van de Velde<sup>4)</sup> u. a.

---

<sup>1)</sup> Siehe die betreffenden ausführlichen Literaturzusammenstellungen von P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2, 76 (1907); 4, 32 (1908) sowie die Mikrophotographien von BaSO<sub>4</sub>-Kristallen usw. in Koll.-Zeitschr. 3, Heft 6 (1908).

<sup>2)</sup> H. Schiff, Chem.-Ztg. 17, 872 (1893).

<sup>3)</sup> G. Buchner, Chem.-Ztg. 17, 1000 (1893).

<sup>4)</sup> A. van de Velde, Chem.-Ztg. 17, 1908 (1893).



bekannt; in neuerer Zeit wurden sie außer von P. P. von Weimarn besonders ausführlich untersucht von C. Neuberg<sup>1)</sup> und seinen Schülern. — Was die Theorie dieser Wirkungen anbetrifft, so wird man mit P. P. von Weimarn annehmen können, daß durch die Verminderung des molekulardispers gelösten Anteils auch die Möglichkeit zu einer Auskristallisation von normaler Geschwindigkeit genommen wird, resp. daß analog wie in großen Konzentrationen und bei großer Bildungsgeschwindigkeit gleich eine große Zahl disperser Teilchen entsteht, deren Fähigkeit zur Brownschen Bewegung zum Teil, und deren Verschmelzbarkeit zu Kristallen usw. fast gänzlich aufgehoben ist.

*IV. Einfluss von Assoziation, innerer Reibung und von Schutzkolloiden.* Der begünstigende Einfluß von Assoziation sowohl des Reaktionsproduktes als auch des Reaktionsmediums auf die kolloide Kondensation muß nach P. P. von Weimarn als analog der Wirkung der schon besprochenen Faktoren angesehen werden. Auf die wichtige Rolle einer großen innern Reibung des Reaktionsmediums sowie auf den spezifischen Einfluß der Schutzkolloide ist schon bei der Erörterung der Stabilitätsbedingungen kolloider Systeme eingegangen worden (siehe § 59, c).

*V. Einfluss der Temperatur.* Temperaturerhöhung beschleunigt bekanntlich chemische Reaktionen und würde entsprechend günstig auf die kolloide Kondensation einwirken. Auf der andern Seite erhöht Temperaturerhöhung im allgemeinen die Löslichkeit, eine für die kolloide Kondensation also ungünstige Wirkung. In der Tat scheint der letztere Umstand ausschlaggebend zu sein, insofern als man häufig in hierhergehörigen kolloidpräparativen Arbeiten die Anwendung von tiefen Temperaturen resp. ausgiebige Kühlung empfohlen findet. Feste kolloide Lösungen wie z. B. das Rubinglas

---

<sup>1)</sup> C. Neuberg, Vortrag i. d. Sitz. d. d. chem. Ges. 11. Juli 1904; Chem.-Ztg. 1905, 1904; C. Neuberg und E. Neimann, Biochem. Zeitschr. 1, 166 (1906); Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1436, 2859 (1906); C. Neuberg und B. Rewald, Koll.-Zeitschr. 2, 321, 354 (1908) usw.

können aus molekulardispersen festen Lösungen durch kräftiges Erwärmen (das wahrscheinlich durch Viskositätsverringern ein Verschmelzen der molekulardispersen Teilchen ermöglicht) und nachheriges schnelles Abkühlen dargestellt werden<sup>1)</sup>.

VI. Auf die Rolle der *Uebersättigungserscheinungen* bei den Kondensationsmethoden zur Herstellung kolloider Systeme ist bereits in § 62, b hingewiesen worden.

## 2. Entstehung von Suspensoiden und Emulsoiden mittels Kondensation.

Die durch die genannten chemischen Kondensationsmethoden entstehenden dispersen Systeme können sowohl suspensoiden als auch emulsoiden Charakter haben. Was speziell die weniger häufige Entstehung von Emulsoiden anbetrifft, so ergibt sich ohne weiteres, daß auch die Ausscheidung zweier nicht oder nicht mehr miteinander mischbarer Flüssigkeiten notwendigerweise molekulardispers beginnen muß, und daß erst im weiteren Verlauf der Entmischung Systeme größerer Dispersität entstehen können (man denke an die Herstellung von kolloidem Hg durch Reduktion usw.). In gleicher Weise, wie bei Suspensoiden durch die im vorangehenden Abschnitt geschilderten Mittel ein Verschmelzen der molekulardispersen Teilchen über die kolloiden Dimensionen hinaus verhindert werden muß, ist auch bei der Kondensation flüssiger Reaktionsprodukte für ein Isoliertbleiben der Tröpfchen Sorge zu tragen. Die Mittel, diesen Zweck zu erfüllen, sind die gleichen wie bei der Bildung von Suspensoiden; allgemein kommen sie darauf heraus, die bei der Kondensation auftretende freie Oberflächenenergie erster Art, die zu einer Oberflächenverkleinerung führt, auf dem kolloiden Stadium zu kompensieren.

Es existiert nun ein interessanter Entstehungsmodus von Emulsionen und Emulsoiden auf dem Wege der Kondensation, der ebenfalls von P. P. von Weimarn (l. c.) zuerst näher beschrieben und studiert wurde. Dieser Forscher fand näm-

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, 128 ff.

lich, daß in denselben Reaktionsgemischen, die namentlich bei starken Verdünnungen suspensioide Niederschläge ergaben, steife Gallerten erzeugt werden können, falls man äußerst konzentrierte, z. B. gesättigte Reaktionskomponenten verwandte. Der Mechanismus dieser Gallertbildung besteht nach P. P. von Weimarn darin, daß die zusammengegossenen Lösungen bei ihrer Berührung sofort Niederschlagsmembranen (siehe § 42) erzeugen, die für die Reaktionskomponenten undurchlässig sind. Läßt man z. B. eine Reaktionskomponente (z. B.  $\text{MnSO}_4$ ) tropfenweise in eine Lösung der andern (z. B.  $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ ) fallen, so umgeben sich die einzelnen Tropfen sofort mit einem Häutchen ( $\text{BaSO}_4$ ), das den Verlauf der Reaktion aufhält. Je inniger man die beiden Komponenten miteinander z. B. durch Schütteln vermischt, um so kleiner werden die von Niederschlagsmembranen umgebenen Tröpfchen, und in den extremen Fällen resultieren Gebilde mit allen typischen Eigenschaften von Gallerten. Es liegen hier also mindestens dreiphasige Systeme vor: zwei flüssige Phasen (die beiden Reaktionskomponenten) und eine dritte Phase, welche das Niederschlagshäutchen bildet, und deren Formart zwar schwer eindeutig zu charakterisieren ist, die aber wahrscheinlich eher fest als flüssig sein wird (siehe über dieselben Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Formart der Gallerten § 41). Von den gewöhnlichen Emulsoiden unterschieden sich diese Systeme nicht nur durch ihre Mehrphasigkeit, sondern vor allen Dingen dadurch, daß zwei chemisch vollkommen verschiedene, miteinander reaktionsfähige flüssige Phasen die das System als Emulsoid charakterisierende Zusammensetzung ergeben, während bei typischen Emulsoiden die beiden Phasen gegenseitige emulsoide Lösungen darstellen (siehe § 22, b, 7 und § 54, b). Die dritte aus den Niederschlagshäutchen bestehende Phase, das eigentliche Reaktionsprodukt, hat zwar nach den übereinstimmenden mikroskopischen Befunden von O. Bütschli, G. Quincke u. a. auch die Struktur eines Emulsoids (siehe S. 260), indessen spielt anscheinend diese letztere Phase hier nur die Rolle, den vollständigen Ablauf der Reaktion zu verhindern resp. die gleichzeitige Existenz der beiden flüssigen Phasen zu ermöglichen. Daß eine derartige



dritte „stabilisierende“ Phase, deren Wirkung durchaus mit denen der „Schutzkolloide“ in Parallele gesetzt werden kann, nicht stets notwendig ist für die Existenz und die Stabilität von Systemen des Typus  $Fl + Fl$ , geht aus dem Vorhandensein stabiler, streng zweiphasiger Emulsionen z. B. der kritischen Flüssigkeitsgemische hervor. Auch bei den typischen Emulsoiden, etwa bei den Gallerten der Eiweißkörper, ist von einer derartigen dritten Phase nichts bekannt. — Wir wollen derartige komplizierter gebaute Emulsoide als „Pseudoemulsoide“ zum Unterschied zu den typischen zweiphasigen Emulsoiden bezeichnen.

Man darf weiterhin nicht der Ansicht sein, daß alle emulsoiden Formen anorganischer Kolloide nur nach diesem Bildungsmodus entstehen.<sup>1)</sup> So kann man bekanntlich manche in molekulardispersen Zustand befindlichen Stoffe (Sulfate, Karbonate, Hydroxyde, kiesel-saure Salze usw.) durch Fällung mit Alkohol und Azeton in emulsoiden, d. h. gelatinösen Zustand versetzen.<sup>2)</sup> Wie nun direkte mikroskopische Beobachtungen gezeigt haben<sup>3)</sup>, findet in vielen Fällen z. B. bei der alkoholischen Fällung von Karbonaten, Sulfaten, Phosphaten usw. eine tropfige Entmischung statt, d. h. es scheidet sich

---

<sup>1)</sup> So vermißt man in den Abhandlungen von P. P. von Weimarn den Hinweis auf die anderen im Folgenden beschriebenen Entstehungsweisen anorganischer Emulsoide.

<sup>2)</sup> Wie typisch die Beschaffenheit der durch Alkoholfällung hergestellten Emulsoide ist, geht vielleicht am eindringlichsten daraus hervor, daß der durch alkoholische Fällung erhaltene  $CaSO_4$ -Niederschlag des Meerwassers seinerzeit für einen nackten Organismus nach Art der Amöben gehalten und von Huxley als *Bathybius Haeckelii* beschrieben wurde. Dieser *Bathybius*, das „Urschleimwesen“, welches nach Ansicht der damaligen Forscher den Boden der Tiefsee bedecken sollte, spielte als primitivste Form eines Lebewesens eine große descentenztheoretische Rolle, bis ihn K. Möbius auf einer Naturforscherversammlung vor einem großen Publikum „künstlich“ darstellte.

<sup>3)</sup> Siehe die zusammenfassende Darstellung in O. Lehmann, *Molekularphysik*, I, 240 (1888); ferner V. Rothmund, *Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung*, Leipzig 1907, 144 sowie die bereits mehrfach zitierten Arbeiten von O. Bütschli und G. Quincke.

zunächst eine disperse flüssige Phase aus, die im Gegensatz zu dem Dispersionsmittel außerordentlich reich an dem molekulargelösten Stoff ist (siehe hierzu die vollkommenen Analogien bei der Entmischung emulsoider Systeme § 22, b, 7 und § 54, b). In manchen Fällen verschmelzen hierbei die Tröpfchen zu einer zusammenhängenden Flüssigkeitsschicht, so daß das System makroheterogen wird; in manchen anderen Fällen wie z. B. bei vielen Sulfaten bleibt die anfängliche Dispersität auf einem kolloiden Stadium erhalten und gibt den Anlaß zur Entstehung der genannten emulsoiden oder gelatinösen Niederschläge. Ein weiterer Entstehungsmodus anorganischer Kolloide, bei dem die eine Reaktionskomponente ein Gas ist, wurde von C. Neuberg (l. c.) beschrieben. So findet z. B. die Bildung von gelatinösem Bariumkarbonat in methylalkoholischer Barytlösung derart statt, daß „beim Einleiten von Kohlensäure die Lösung zunächst klar bleibt, um bei einem bestimmten Reaktionspunkt unter plötzlicher Erwärmung gallertartig zu erstarren. Beim weiteren Einleiten von Kohlensäure erfolgt von neuem Lösung, und die Flüssigkeit stellt nunmehr eine typische kolloide Lösung dar, welche die Konsistenz eines dicken Kollodiums hat, klar im durchfallenden und trüb im auffallenden Lichte ist.“ Diese von C. Neuberg dargestellten gelatinösen Lösungen diffundieren nicht, haben keine merkliche elektrische Leitfähigkeit, sind ultramikroskopisch heterogen und lassen sich im Vakuum zu hornartigen, durchsichtigen Massen eintrocknen, welche, falls das Trocknen nicht zu weit vorgeschritten ist, wieder in Methylalkohol löslich sind. Sie zeigen mit anderen Worten die typischen Eigenschaften emulsoider Systeme. Da in diesen und ähnlichen Fällen die Reaktion zweifellos bis zu Ende verläuft (es ist nicht anzunehmen, daß die Diffusion der Kohlensäure durch etwa gebildete  $\text{BaCO}_3$ -Häutchen wesentlich gehindert wird), so können die entstandenen Emulsoide nur aus zwei nicht molekulardispersen Phasen, von denen die eine sehr reich an dem gebildeten Stoff, die andere sehr arm an ihm ist, bestehen. Sie müssen m. a. W. vollkommen emulsoiden Systemen nach Art der Gelatine entsprechen.

*e) Chemische Umwandlung eines Sols in ein anderes.*

Schließlich soll noch kurz darauf hingewiesen werden, daß auch bereits fertig gebildete Sole einer chemischen Umwandlung fähig sind, ohne daß ihr Dispersitätsgrad eine wesentliche Änderung erfährt. So kann man nach den Untersuchungen von E. A. Schneider, C. A. Lobry de Bruyn, A. Lottermöser, C. Paal u. a.<sup>1)</sup> z. B. Zinnsulfidhydrosol dadurch herstellen, daß man in ein Zinnsäurehydrosol Schwefelwasserstoff einleitet, desgleichen Kupferhydrosol durch Reduktion von Kupferoxydhydrosol usw.

---

<sup>1)</sup> Literatur siehe in A. Müller, Allg. Chem. d. Kolloide, Leipzig 1907, 9.

---



## Siebzehntes Kapitel:

### Innere Zustandsänderungen.

#### § 67. Allgemeines.

Mit dem Namen „innere“ Zustandsänderungen sollen im vorliegenden Buche solche Variationen des Dispersitätsgrades und der Homogenität der räumlichen Verteilung der Phasen bezeichnet werden, welche innerhalb der für kolloide Systeme charakteristischen Variationsgrenzen der genannten Eigenschaften stattfinden. Es stehen diese Zustandsänderungen hiermit in Gegensatz zu den Vorgängen, bei denen radikale Änderungen beider Faktoren stattfinden und somit in der Regel Anlaß zur Entstehung von makroheterogenen Systemen geben (Koagulations- und Adsorptionsvorgänge). Es ergibt sich bei näherer Betrachtung der in Frage kommenden Erscheinungen, daß besonders häufig Variationen des Dispersitätsgrades innerhalb der Werte  $5 \cdot 10^4$  bis  $5 \cdot 10^6$  auftreten, und daß die Variationen in der räumlichen Verteilung der Phasen im wesentlichen in Änderungen des Abstandes der einzelnen Teilchen bestehen, Vorgänge, die in der Regel erst Konsequenzen der Dispersitätsänderungen sind.

Bezüglich der Faktoren, welche diese inneren Zustandsänderungen bewirken, kann man den Satz aussprechen, daß alle die Faktoren, welche in großer Intensität radikale Zustandsänderungen hervorrufen, in kleinerer Intensität die Kardinealeigenschaften kolloider Systeme in dem angegebenen beschränkten Maße verändern. Es treten z. B. Koagulationsvorgänge von meßbarer oder doch beobachtbarer Geschwindigkeit erst dann ein, wenn die zunächst „innere“ Verkleinerung

des Dispersitätsgrades bestimmte kritische Werte überschritten hat, ein Schluß, der schon von C. Barus und E. A. Schneider<sup>1)</sup> sowie besonders von W. Spring<sup>2)</sup> gefolgert worden ist. Hervorgehoben sei weiterhin der Umstand, daß das Auftreten dieser inneren Zustandsänderungen in den wenigsten Fällen quantitativ z. B. ultramikroskopisch bestimmt wurde, sondern daß vielmehr in der Regel nur auf indirektem Wege, durch die Änderung irgendeiner allgemeineren physikalischen Eigenschaft (Farbe, innere Reibung, Siedepunktserhöhung usw.), das Vorliegen derartiger Zustandsänderung nachgewiesen worden ist. Für die Eindeutigkeit dieses zweifellos nur als vorläufig zu bezeichnenden Verfahrens gelten die in § 32, b angestellten Erörterungen.

#### § 68. Einfluß der Konzentration auf den Zustand kolloider Systeme.

*a) Allgemeines.* Das einfachste Mittel, innere Zustandsänderungen in kolloiden Systemen hervorzurufen, besteht in einer Variation des Massenverhältnisses von disperser Phase und Dispersionsmittel. Allgemein hat sich aus den hierhergehörigen Erscheinungen ergeben, daß durch Verdünnung die Tendenz zu einer Erhöhung des Dispersitätsgrades (Verminderung der Teilchengröße) entsteht. Schon oben (§ 35) wurde darauf aufmerksam gemacht, daß keineswegs der Dispersitätsgrad eines Dispersoids stets unabhängig von seiner Konzentration ist, in der Weise, wie man (abgesehen von Ionisationen und Polymerisationen) bei Molekulardispersoiden anzunehmen gewöhnt ist. Es wurde vielmehr an der Hand des Zusammenhangs von Siedepunktserhöhung, Dampfspannungs erniedrigung usw. und Konzentration gezeigt, daß durch Konzentrationserhöhung in manchen molekulardispersen Systemen ganz beträchtliche Verringerungen des Dispersitätsgrades stattfinden können. So verhalten sich Seifenlösungen nach den

---

<sup>1)</sup> C. Barus und E. A. Schneider, Z. f. physik. Chem. 8, 278 (1891).

<sup>2)</sup> W. Spring, Bull. Acad. Roy, Belg. (3) 38, 483 (1900).

Untersuchungen von F. Krafft<sup>1)</sup> und seinen Schülern sowie besonders von A. Smits<sup>2)</sup> in verdünnten Lösungen wie Molekulardispersoide, wie aus den meßbaren Siedepunktserhöhungen und Dampfdruckerniedrigungen hervorgeht. In höheren Konzentrationen jedoch nehmen diese Größen immer kleinere Werte an und verschwinden bei den höchsten Konzentrationen vollständig. Die betreffenden Autoren schlossen aus ihren Versuchen auf eine Zunahme der „Molekulargröße“ mit steigender Konzentration, eine Zunahme, die bei den größeren Konzentrationen zur Entstehung typischer kolloider Lösungen führt. In der Tat erscheint diese Deutung als zwingend, und wir hätten hier den für die allgemeine Dispersoidchemie überaus interessanten Fall vor uns, daß nur durch Konzentrationsvariation ein und dasselbe System zwischen molekulardispersem und kolloidem Zustand variieren kann.

*b) Konzentrationseinfluss bei Suspensoiden.* Aber auch innerhalb des kolloiden Dispersitätsgebietes vermögen Konzentrationsänderungen beträchtliche Variationen des Dispersitätsgrades zu veranlassen. Was zunächst Suspensioide anbetrifft, so spricht die schon in § 46, a erörterte Ungültigkeit der Beerschen Regel für diese Systeme stark dafür, daß der Dispersitätsgrad bei wechselnder Verdünnung nicht konstant bleibt, sondern vielmehr ebenfalls zunimmt mit steigender Verdünnung. Sodann hat das spektroskopische Studium kolloider Lösungen von verschiedener Konzentration die andere interessante Tatsache ergeben, daß durch Verdünnung eine Verschiebung der Absorptionsverhältnisse, m. a. W. eine Farbänderung, eintritt, und daß die stärksten Veränderungen dieser Art bei den verdünntesten Solen eintreten (O. Scarpa<sup>3)</sup>). Dies Verhalten entspricht aber genau den von The Svedberg studierten (in § 66 besprochenen) Erscheinungen an Solen, die von vornherein gemäß ihren Herstellungsbedingungen verschiedenen Dispersitätsgrad besaßen. Ferner gehören hierher

---

<sup>1)</sup> F. Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1747 (1894); 28, 2566 (1895); 29, 1328 (1896); 32, 1584, 1596 (1899).

<sup>2)</sup> A. Smits, Z. f. physik. Chem. 45, 608 (1903).

<sup>3)</sup> O. Scarpa, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. II, L (1908).



die schon von M. Faraday beobachteten, in der Folge von F. Kirchner und R. Zsigmondy<sup>1)</sup> eingehend untersuchten Farbänderungen von Goldsolen, die mit Gelatine als Schutzkolloid versetzt sind. Derartige rote Hydrosole werden beim Eintrocknen der Gelatine blau oder violett, erlangen ihre ursprüngliche Färbung jedoch beim Anfeuchten (Aufquellen) der Gelatine oder beim Aufkochen derselben in Wasser wieder. Wie nun durch direkte mikroskopische Beobachtung festgestellt wurde, treten bei der Konzentrationserhöhung (dem Eintrocknen) die submikroskopischen Goldteilchen zu mikroskopisch sichtbaren Körnern zusammen, welche sich bei den beschriebenen Methoden der Verdünnung wieder in ultramikroskopische Partikel zerteilen. Schließlich seien noch die Untersuchungen von L. Michaelis<sup>2)</sup> erwähnt, welcher fand, daß manche Farbstoffe wie Fuchsin, Methylviolett usw. erst von bestimmten höheren Konzentrationen an sich ultramikroskopisch heterogen erwiesen.

*c) Konzentrationseinfluss bei Emulsoiden.* Wahrscheinlich von ganz universeller Verbreitung ist der Einfluß der Konzentration auf den Dispersitätsgrad bei Emulsoiden. Schon aus der des öfteren erörterten Tatsache ihrer Zusammensetzung aus zwei gegenseitigen Lösungen kann man folgern, daß bei variierender Menge des Dispersionsmittels nicht nur die Zusammensetzung der beiden Phasen, sondern speziell auch ihr Dispersitätsgrad verschieden sein wird. In der Tat wird die Angemessenheit dieser Anschauung auf verschiedenen, u. a. auch direkten, nämlich optischen Wegen sehr wahrscheinlich gemacht. (Auf die hier zunächst anzuführenden mikroskopischen Vorgänge der Gelatinierung emulsoider Systeme wird erst im nächsten Kapitel eingegangen werden.)

---

<sup>1)</sup> R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, 113; ferner F. Kirchner, Ber. d. math.-phys. Kl. der Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 1902; F. Kirchner und R. Zsigmondy, Drudes Ann. d. Physik 15, 573 (1904).

<sup>2)</sup> L. Michaelis, Deutsch. med. Wochenschr. 1904, Nr. 2; Virchows Arch. 179, 195 (1905).

Schon oben (§ 44, c) wurde erwähnt, daß eine große Zahl von Emulsoiden, darunter die typischen Eiweißstoffe, nur in konzentrierten Lösungen sich als ultramikroskopisch heterogen erweisen. Diese Erscheinung kann in zweierlei Weise zustande kommen. Entweder werden erst in höheren Konzentrationen die optischen Verschiedenheiten der beiden Phasen so groß, daß die Bedingungen für Polarisation usw. möglich werden, oder aber es findet durch Verdünnung analog wie bei Suspensoiden eine Dispersitätsverringering statt. Auf Grund allein der ultramikroskopischen Beobachtungen ist es schwer, zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden. Indessen demonstrieren schon die oben angeführten Versuche mit Seifenlösungen, welche typische Emulsoide darstellen, auf das deutlichste, daß zweifellos auch weitgehende Dispersitätsänderungen bei Konzentrationsvariationen disperser Systeme auftreten. Sodann lassen sich einige andere Erscheinungen nur durch diese Annahme unserem Verständnis näher bringen. Von W. Erb<sup>1)</sup> ist gefunden worden, daß die Säuremengen, welche von einigen Eiweißkörpern gebunden werden, absolut größer sind in verdünnten Lösungen als in konzentrierteren. Faßt man, wie dies in der Regel geschieht<sup>2)</sup>, die Säure-Eiweißverbindungen als hydrolytisch außerordentlich leicht spaltbare „chemische“ Verbindungen auf, so sollte gemäß dem Grundprinzip der chemischen Hydrolyse das Eiweiß in verdünnter Lösung stärker hydrolytisch gespalten sein als in konzentrierterer. Es sollte m. a. W. verdünntere Lösungen absolut weniger Säure binden als konzentriertere, während nach den Versuchen von W. Erb gerade das Gegenteil der Fall ist. Vertritt man indessen die Anschauung, daß die Säurebindung der Eiweißkörper (bei kleinen Säurekonzentrationen) eine „Adsorptionsverbindung“ (siehe § 82) ist, bei deren Zustandekommen der Dispersitätsgrad definitionsgemäß eine außerordentlich wichtige Rolle spielt, so würde sich dies Verhalten ohne weiteres erklären, falls man nach Analogie der Seifen-

---

<sup>1)</sup> W. Erb, Z. f. Biologie 41, 309 (1901).

<sup>2)</sup> Siehe z. B. Sv. Arrhenius, Immunochemie, Leipzig 1907, 106ff.

lösungen annimmt, daß auch hier der Dispersitätsgrad, d. h. die absorbierende Oberfläche, mit der Verdünnung zunimmt.<sup>1)</sup>

Es erscheint keineswegs ausgeschlossen, daß die künftige Kolloidchemie die Gesetzmäßigkeit wird aufstellen können, daß alle Emulsoide in der Regel weitgehende Dispersitätsänderungen entsprechend ihrer Konzentration aufweisen.

### § 69. Einfluß des Dispersionsmittels auf den Dispersitätsgrad.

Schon aus dem Studium der molekulardispersen Systemen hat sich der wichtige Einfluß des Dispersionsmittels auf den Dispersitätsgrad ein und desselben Stoffes ergeben. Bei Molekulargewichtsbestimmungen mittels der Gefrier- und Siedepunktmethode usw. stellte sich heraus, daß ein Stoff, der z. B. in Wasser gelöst Werte ergab, die als rational und mit den aus anderen Erfahrungen abgeleiteten Molekulargewichtsgrößen übereinstimmend angesehen werden konnten, in einem anderen Lösungsmittel ganz abweichende Resultate aufwies, die insbesondere häufig viel zu große Molekulargewichte anzeigten. In einfacheren Fällen, z. B. bei der Molekulargewichtsbestimmung der Essigsäure in Wasser und in Benzol, führte man diese Unregelmäßigkeit auf Polymerisationserscheinungen zurück, und in der Tat lassen sich die anomalen Molekulargewichte zuweilen leidlich gut als Multipla der rationalen darstellen. Auch diese „Polymerisationen, Kondensationen“ usw. müssen natürlich als Dispersitätsverringerungen aufgefaßt werden. In anderen Fällen war eine derartige Korrektur nicht möglich, da die beobachteten Änderungen des Gefrier- und Siedepunktes usw. so minimal waren, daß mit Berücksichtigung des Einflusses speziell der elektrolytischen Verunreinigungen keine sicheren Schlüsse aus diesen Zahlen möglich erschienen. Es stellte sich m. a. W. heraus, daß ein und derselbe Stoff je nach dem Dispersitätsmittel sowohl in molekulardispersen als auch in kolloidem Zustande auftreten kann, und in der Tat

---

<sup>1)</sup> Auf weitere rechnerische Gründe, die stark zugunsten dieser letzteren Auffassung sprechen, kann hier nicht eingegangen werden.



ist dieser Schluß schon von E. Paternò<sup>1)</sup>, anscheinend dem Entdecker dieser interessanten Erscheinungen, gezogen worden. Beispiele für dieses Verhalten sind: Gallus- und Gerbsäure in Eisessig molekulardispers, in Wasser kolloid; Veratrin in Wasser molekulardispers, in Benzol kolloid (E. Paternò); verschiedene Seifen in Alkohol molekulardispers, in Wasser (bei höheren Konzentrationen; siehe vorigen Abschnitt) kolloid (F. Krafft<sup>2)</sup>); manche Farbstoffe in Alkohol molekulardispers, in Wasser stark polymerisiert bis kolloid (F. Krafft) usw. Wie man sieht, kann das Wasser als Dispersionsmittel sowohl „molekulardispersierend“ als auch „kolloidisierend“ auftreten.

Hervorzuheben ist noch, daß nicht nur die zur Molekulargewichtsbestimmung dienenden Erscheinungen in entsprechender Weise je nach dem Dispersionsmittel variieren, sondern daß z. B. die kolloid gelösten Stoffe ihren Charakter auch durch das Auftreten von Opaleszenz-, Gelatinierungs- usw. Erscheinungen sowie in besonders charakteristischer Weise durch das Auftreten von Schäumfähigkeit und durch die Nichtbeeinflussung der Oberflächenspannung des reinen Dispersionsmittels offenbaren (H. Freundlich und W. Neumann<sup>3)</sup>). Sodann ist zu betonen, daß es sich bei diesen Erscheinungen um rein zweiphasige Systeme handelt; Dispersitätsveränderungen infolge von Zusätzen dritter spez. molekulardisperser Phasen sollen erst im nächsten Abschnitt besprochen werden.

Was nun die Theorie dieser Einflüsse des Dispersionsmittels auf den Dispersitätsgrad anbetrifft, so pflegt man für die beschriebenen Wirkungen in der Regel die „Natur“ oder noch häufiger die „chemische Natur“ des Dispersionsmittels oder auch beider Phasen verantwortlich zu machen. Offenbar ist dies Verfahren nur ein Mittel, unsere Unkenntnis von den wirklichen Grundlagen der Erscheinungen zu bezeichnen. Denn so viel ist sicher, daß es nicht möglich ist, aus der chemischen Zusammensetzung zweier Phasen zu folgern, welchen Disper-

<sup>1)</sup> E. Paternò, Z. f. physik. Chem. 4, 457 (1889).

<sup>2)</sup> F. Krafft und Mitarbeiter, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1747, 1755 (1894); 28, 2566, 2573 (1895); 29, 1328 (1896); 32, 1584, 1596, 1610 (1899).

<sup>3)</sup> H. Freundlich und W. Neumann, Koll.-Zeitschr. 3, 80 (1908).

sitätsgrad das durch ihre Mischung entstehende System haben wird. Selbst wenn auch ein größeres Versuchsmaterial als zurzeit auf diesem Gebiete vorläge, könnten auch hier „rein“ chemische Beziehungen die Erscheinungen nicht unserem Verständnis näher bringen, da der Begriff der chemischen Zusammensetzung oder Reaktionsfähigkeit in keiner Weise den Dispersitätsgrad als Element enthält. Es werden vielmehr auch hier physikalische Eigenschaften, die natürlich wie alle anderen stöchiometrische Regelmäßigkeiten zeigen, zur angemessenen begrifflichen Darstellung herbeigezogen werden müssen. Wie mehrmals angedeutet, bietet sich der Begriff der Oberflächenenergie zweiter Art als besonders einfaches und anschauliches begriffliches Hilfsmittel dar, und in der Tat kann man den geschilderten Einfluß der „Natur“ des Dispersionsmittels auf die bei verschiedenen chemischen Stoffen verschiedenen Werte dieser Energieart spez. ihres Intensitätsfaktors, der negativen Oberflächenspannung, zurückführen.

Schließlich sei noch die Aufmerksamkeit auf das Verhalten eines Stoffes in Gemischen von Dispersionsmitteln, in welchen er einzeln einen verschiedenen Dispersitätsgrad besitzt, gerichtet. Derartige Untersuchungen sind zurzeit noch nicht ausgeführt worden. Sie wären aber von erheblichem Interesse für das Studium der Übergangserscheinungen von Molekulardispersoiden und Kolloiden sowie allgemein für die Frage der Abhängigkeit physikalisch-chemischer Eigenschaften von dem Dispersitätsgrade.

## § 70. Einfluß dritter Phasen auf den Dispersitätsgrad.

*a) Allgemeines.* Die häufigsten inneren Zustandsänderungen beobachtet man beim Zusatz dritter spez. molekulardispers gelöster Phasen zu kolloiden Systemen. Ja man kann umgekehrt ganz allgemein sagen, daß kaum ein Zusatz ohne irgendeinen Einfluß auf den Dispersitätsgrad, das Konzentrationsverhältnis der beiden Phasen bei Emulsoiden usw. sein wird. Man kann dabei unterscheiden zwischen Zusätzen, die eine Steigerung des Dispersitätsgrades und der Homogenität der räumlichen Orientierung und solchen, die umgekehrt eine

Verringerung dieser Eigenschaften hervorrufen. Die ersteren Vorgänge würden in extremen Fällen zur Entstehung molekulardisperser Systeme, die letzteren zur Entstehung grober Dispersionen resp. zu Koagulationsvorgängen führen. Die letzteren Arten innerer Zustandsänderungen sind nun bei weitem häufiger und eingehender studiert als die Dispersitätserhöhungen in Kolloiden. Immerhin werden im folgenden auch Erscheinungen angeführt werden, die nur als solche Dispersitätserhöhungen gedeutet werden können.

*b) Verhalten von Suspensoiden.* Schon den ältesten Forschern, die Metallhydrosole unter den Händen gehabt haben (J. B. Richter, M. Faraday, Carey Lea usw.), war es bekannt, daß diese Systeme bei sehr geringfügigen Verunreinigungen speziell durch Elektrolyte ihre Farbe änderten. Am bekanntesten sind der Farbumschlag roter Goldsole in Blau beim Zusatz sehr geringer Elektrolytmengen sowie die außerordentlich mannigfaltigen Färbungen, die kolloides Silber in Gegenwart verschiedenartiger Zusätze annimmt.<sup>1)</sup> Obschon nun nach den Untersuchungen von R. Zsigmondy, W. Steubing u. a. (siehe § 45, a) der Zusammenhang zwischen Farbe und Teilchengröße relativ komplizierter Natur zu sein scheint, so geht aus dem analogen Verhalten bei der Koagulation z. B. der Goldhydrosole zweifellos hervor, daß die geringen, in meßbarer Zeit nicht koagulierenden Elektrolytzusätze im Sinne einer Teilchenvergrößerung wirken. Indessen ist auch auf direktem, nämlich ultramikroskopischem Wege dieser Schluß gesichert worden. Nach den schönen Untersuchungen von L. Michaelis<sup>2)</sup> und A. Mayer, G. Schaeffer und E. Terroine<sup>3)</sup>, V. Henri<sup>4)</sup> u. a. variiert die Teilchengröße sowohl

<sup>1)</sup> Siehe hierüber Carey Lea-Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide sowie Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, beide Dresden 1908.

<sup>2)</sup> L. Michaelis, Deutsch. med. Wochenschr. 1904, Nr. 2; Virchows Arch. 179, 195 (1905).

<sup>3)</sup> A. Mayer, G. Schaeffer und E. Terroine, Compt. rend. 145, 918 (1907); 146, 484 (1908).

<sup>4)</sup> V. Henri, Le Caoutchouc et la Guttapercha. 1906, Nr. 27; 1908, 2408; Compt. rend. 144, 431 (1907), 146, 62, 1024 (1908).



von suspensoiden Farbstoffen als auch die von Metall-, Metallsulfidsolen usw. usw. ganz beträchtlich bei Zusatz namentlich von Elektrolyten, ohne daß makroskopisch z. B. ein Koagulationsvorgang notwendigerweise eintreten müßte. Und zwar können Vergrößerungen und Verkleinerungen des Dispersitätsgrades auf diese Weise bewerkstelligt werden. Von Mayer, Schaeffer und Terroine ist auch ein außerordentlich interessantes Gesetz gefunden worden, das für die Theorie dieser Erscheinungen wichtige Fingerzeige gibt. Diese Autoren fanden, daß positiv geladene disperse (speziell kolloide) Teilchen durch sehr geringe Mengen  $\text{OH}'$ -Ion vergrößert wurden resp. sich zu größeren vereinigten, während  $\text{H}'$ -Ion in Spuren dieselben Teilchen verkleinerte, d. h. sie zerteilte. Bei negativ geladenen Kolloiden waren die Wirkungen dieser beiden Ionen gerade umgekehrt. Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, daß entgegengesetzt geladene Ionen eine Vergrößerung, gleichsinnig geladene dagegen eine Verkleinerung der kolloiden Teilchen herbeiführen. Man wird nicht fehlgehen, wenn man dieses Verhalten verknüpft mit den theoretischen Vorstellungen, die von J. Billitzer über die Natur der elektrischen Koagulationsvorgänge entwickelt worden sind (siehe S. 29 und Kap. 21). — Erwähnt sei noch, daß die zur Hervorbringung dieser Dispersitätsänderungen erforderlichen Säure- und Alkalimengen außerordentlich gering sind. So geben die letztgenannten Autoren die bei Metall- und Arsentrisulfidsolen wirksamen Mengen auf  $\frac{n}{25000}$  n —  $\frac{n}{100000}$  HCl an.

*c) Verhalten von Emulsoiden.* Auch bei Emulsoiden sind mehrfach auf direktem ultramikroskopischem Wege z. B. von L. Michaelis, E. Rählmann, Z. Gatin-Gruszevska und W. Biltz, A. Mayer, G. Schaeffer und E. Terroine u. a.<sup>1)</sup> innere Zustandsänderungen ultramikroskopisch beobachtet worden. So gelten die von den letztgenannten Autoren gezogenen und im vorangehenden Abschnitt besprochenen Schlüsse ebenfalls für Emulsoide. Fernerhin aber werden eine große Zahl

---

<sup>1)</sup> Siehe die Literaturangaben auf den vorhergehenden Seiten.

von allgemeineren physikalisch-chemischen Eigenschaften der Emulsoide wie ihr osmotischer Druck, ihre Diffusionsfähigkeit, vor allem ihre innere Reibung, ferner ihr Gelatinierungs- und Quellungsvermögen von Zusätzen in einer Weise beeinflusst<sup>1)</sup>, die nur unter der Annahme von inneren Zustandsänderungen verständlich wird. So können die außerordentlich starken Vermehrungen des osmotischen Eigendruckes der Eiweißkörper durch kleine Zusätze von Säuren und Alkali offenbar nur mit dem gleichzeitigen Auftreten von Dispersitätsvergrößerungen nach Art der oben beschriebenen analogen Erscheinungen bei Suspensoiden erklärt werden usw. Daß derartige durch Zusätze bewirkte innere Zustandsänderungen in gewissen Fällen sogar zu mikroskopisch sichtbaren Resultaten führen, wird in dem Paragraphen über die mikroskopischen Eigentümlichkeiten der Gelatinierung (§ 73) mitgeteilt werden.

#### § 71. Andere Einflüsse auf den Dispersitätsgrad.

Ganz ähnliche Farbenänderungen wie beim Zusatz zeigen z. B. Goldhydrosole beim *Erhitzen*, namentlich wenn dieses von einiger Dauer ist. Auch Emulsoide ändern bei längerem Erhitzen ihren Dispersitätsgrad, wie z. B. aus der beträchtlich kleineren inneren Reibung erhitzter Gelatinelösungen hervorgeht. Diese letzteren Erscheinungen, die schon M. Traube bekannt waren, wurden in neuerer Zeit besonders eingehend von P. von Schroeder<sup>2)</sup> studiert. In beiden Fällen, namentlich aber bei den zurzeit genannten Erscheinungen, spielen chemische Veränderungen zweifellos eine sehr große Rolle, so daß man von einem direkten dispersitätsändernden Einfluß der Temperatur zurzeit noch nicht sprechen kann. Allerdings ist hierbei abgesehen worden von den Erscheinungen der Gelatinierung von Emulsoiden, die mikro- wie makroskopisch zweifellos als typische Dispersitätsänderungen unter dem Einflusse der Temperatur angesehen werden müssen (siehe § 72ff.).

---

<sup>1)</sup> Näheres über diese Beeinflussungen ist in den Paragraphen, welche die genannten Eigenschaften behandeln, angegeben worden.

<sup>2)</sup> P. von Schroeder, Z. f. physik. Chem. 45, 75 (1903).

Daß auch *strahlende Energie* verschiedenster Art (Röntgen- und Radiumstrahlen, Belichtung usw.) innere Zustandsänderungen hervorzurufen vermag, sei hier nur angedeutet. In den Paragraphen über die Beziehungen dieser Energiearten zur Entstehung und zur Koagulation kolloider Systeme (Kap. 16 und 21) finden sich nähere Angaben über Sinn und Umfang dieser Wirkungen.

---



## Achtzehntes Kapitel:

### Gelatinierung.

#### § 72. Allgemeine und makroskopische Eigenschaften der Gelatinierungsvorgänge.

*a) Definition; Gelatinierung und innere Reibung.* Bekanntlich nimmt die innere Reibung einer Flüssigkeit im allgemeinen merklich zu bei Erniedrigung der Temperatur. So ist die Viskosität des Wassers bei  $0^{\circ}$  ungefähr doppelt so groß wie bei  $25^{\circ}$ . Studiert man nun den Einfluß der Temperatur auf die innere Reibung von Dispersoiden, so erweist sich diese Eigenschaft in der Regel als noch viel erheblicher von der Temperatur abhängig. Speziell bei Emulsoiden findet, wie schon in § 40 erörtert wurde, ein ungemein steiler Anstieg der Viskosität bei niederen Temperaturen statt, der Art, daß bei genügend großer Konzentration die Systeme die Eigenschaften fester Körper (Formbeständigkeit, Formelastizität usw.) erlangen. Das Auftreten dieser Eigentümlichkeiten bezeichnet man als Gelatinierung<sup>1)</sup> und die entstehenden Systeme als Gallerten; die mechanischen Charakteristika der letzteren wurden bereits in § 41 besprochen.

Es ist nun für die Charakteristik der Gelatinierungsvorgänge von fundamentaler Bedeutung, daß das Auftreten der Eigen-

---

<sup>1)</sup> Man findet gelegentlich in der Literatur auch radikale Dispersitäts- und Verteilungsänderungen (Koagulationen) als „Gelatinierungen“ bezeichnet. Im vorliegenden Buch soll jedoch dies Wort ausschließlich als Benennung für die in obigen Paragraphen behandelte „innere“ Zustandsänderung von Emulsoiden infolge von Temperaturvariationen verwendet werden.

schaften fester Körper in durchaus stetiger Weise als Begleiterscheinung der rapiden Zunahme der inneren Reibung erfolgt. Die vollkommene Stetigkeit dieses Überganges eines tropfbaren Systems in ein solches ohne freie positive Oberflächenspannung ist z. B. durch die Messungen von P. von Schroeder<sup>1)</sup> an Gelatinelösungen, ferner aber auch durch die von S. J. Levites<sup>2)</sup> über die Geschwindigkeit der Gelatinierungsvorgänge durchaus sichergestellt. Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, daß die optischen, elektrischen usw. Eigenschaften gelatinierungsfähiger Systeme während der Gelatinierung ebensowenig oder noch weniger einen scharfen „Knick“ zeigen wie die innere Reibung. Je nach dem Temperaturintervall und der Konzentration (siehe später) wird die Geschwindigkeit der Gelatinierung verschieden groß sein und insbesondere verschieden schnell ansteigen. Die nähere Untersuchung der Gelatinierungsvorgänge bei Variation aller nur denkbaren Faktoren hat aber bisher noch niemals scharfe „Sprünge“ bei gewissen „kritischen“ Konzentrationen, Temperaturen usw. ergeben. Im übrigen werden die folgenden Ausführungen über die speziellen Eigenschaften dieser Erscheinungen mit aller wünschenswerten Deutlichkeit die vollkommene Stetigkeit des Auftretens der einzelnen Eigentümlichkeiten der Gallerten ergeben.

Für Messungszwecke namentlich vergleichender Natur muß natürlich ein bestimmter Grad der inneren Reibung als Maß für die Beendigung des Gelatinierungsvorganges angenommen werden. Meist wählt man hierzu den Augenblick, in dem ein in der Gallerte stehende Thermometer sich nicht mehr bei leichtem Zug herausheben läßt, oder den Moment, in welchem das Versuchsgefäß mit dem kolloiden Inhalt ohne Ausfließen des letzteren umgekehrt werden kann. Man bezeichnet die betreffende Temperatur, Konzentration usw. als Gelatinierungstemperatur, -konzentration usw., allgemein als

---

<sup>1)</sup> P. von Schroeder, Z. f. physik. Chem. 45, 75 (1903).

<sup>2)</sup> S. J. Levites, Koll.-Zeitschr. 2, 161, 208, 237 (1907/8); 3, 145 (1908).

Gelatinierungspunkt. Eine Bestimmung dieser „Punkte“ kann, da es sich hier um Vorgänge mit bestimmten Geschwindigkeiten handelt (siehe unten), natürlich nur in erster Annäherung die Variationen der Gelatinierungserscheinungen unter verschiedenen Umständen charakterisieren. Es liegen hier genau dieselben Verhältnisse vor wie bei der quantitativen Bestimmung der Koagulationserscheinungen sowie der Zustandsänderungen überhaupt durch Messungen von „Punkten“ (siehe § 56). Das zu erstrebende Ziel in der Bearbeitung der Gelatinierungsvorgänge besteht offenbar auch hier in der Aufstellung von Geschwindigkeitsgleichungen und in der Charakterisierung der Wirkungsweise der einzelnen Faktoren auf die Gelatinierung durch Angabe der Modifikationen dieser Gleichungen resp. ihrer Konstanten.

*b) Gelatinierung durch Temperaturerhöhung.* Wie erwähnt, findet in der Regel die Gelatinierung bei Temperaturerniedrigung statt. Es ist nun von höchstem theoretischen Interesse, daß es auch Systeme gibt, die bei Temperaturerhöhung gelatinieren. So fand S. Ringer<sup>1)</sup>, daß Kaseinlösungen in Gegenwart von Kalksalzen beim Erwärmen zu Gallerten erstarrten und beim Abkühlen wieder flüssig wurden. Dieses Verhalten erscheint zunächst in krassem Widerspruch zu der oben gegebenen Definition der Gelatinierung als eine stetige Erhöhung der inneren Reibung, da ja gewöhnlich Flüssigkeiten bei Temperaturerhöhung weniger viskös werden. Indessen ist letzteres Verhalten bei Dispersoiden und speziell bei Emulsoiden keineswegs immer zu beobachten. So nimmt z. B. die innere Reibung der kritischen Flüssigkeitsgemische nach den des öfteren zitierten Untersuchungen von J. Friedländer und V. Rothmund (siehe § 22) zunächst ganz beträchtlich zu bei Temperaturerhöhung, um nach Erreichung des „kritischen“ Punktes wieder rapid abzunehmen. Auf die weitere theoretisch sehr wichtige Parallele zwischen der Gelatinierung durch Temperaturerhöhung und der selteneren Entmischung zweier molekulardispers gelöster Flüssigkeiten eben-

---

<sup>1)</sup> S. Ringer, Journ. of physiol. 13, 300 (1892).



falls durch Temperaturerhöhung wird später bei der Theorie der Gelatinierungsvorgänge eingegangen werden (siehe § 73).

Bezüglich der „Gerinnung“ von Eiweißlösungen durch Temperaturerhöhung sowie der Gelatinierung von Emulsoiden bei Zusatz bestimmter Ionen (Kieselsäure usw.) siehe § 74.

*c) Reversibilität der Gelatinierung.* Ein weiteres Charakteristikum der Gelatinierung ist ihre Reversibilität, d. h. die Fähigkeit eines gelatinierten Systems, sich bei entsprechender Temperaturänderung wieder zu verflüssigen. Dabei nimmt die Geschwindigkeit dieses letzteren Vorganges zu, je öfter der Vorgang der Gelatinierung und Verflüssigung wiederholt wird. Ja bei häufiger Verflüssigung der Gallerte oder auch bei längerem Stehen eines Emulsoides bei höherer Temperatur verliert das System allmählich sogar seine Gelatinierungsfähigkeit. Man bezeichnet diese Nachwirkungen als die „thermische Vorgeschichte“ eines Kolloids. So war schon M. Traube<sup>1)</sup> bekannt, daß Gelatine durch längeres Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr sich in eine Modifikation („ $\beta$ -Gelatine“) umwandelt, die nicht mehr zu gelatinieren vermag. Nach den eingehenden Untersuchungen von P. von Schroeder (l. c.) handelt es sich hier um eine chemische Veränderung (Hydrolyse, „Verseifung“ usw.) der Gelatine, deren Geschwindigkeit meßbar ist (siehe diesen Abschnitt h). — Auf die rückgängigen Vorgänge der Gelatinierung, die Schmelzungserscheinungen und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren wird weiter unten (Abschn. k) eingegangen werden.

Die Reversibilität der durch Temperaturvariation hervorgerufenen Gelatinierung ist ein wichtiges äußeres Unterscheidungsmerkmal gegenüber anderen, den typischen Gelatinierungsvorgängen sehr ähnlichen Erscheinungen, welche auf Grund von chemischen Reaktionen in Emulsoiden eintreten und im allgemeinen irreversibel sind (siehe § 74).

*d) Einfluss des Dispersitätsgrades auf die Gelatinie-*

---

<sup>1)</sup> M. Traube, Ges. Schriften 1899, 221; siehe auch Reichert und Dubois Reymonds Arch. 1867, 87 ff.

*rungsfähigkeit.* Es ist von großem Interesse, daß nicht nur typische Emulsoide, sondern auch Systeme, die ungefähr auf dem Grenzgebiet von Kolloiden und Molekulardispersoiden stehen, die Fähigkeit haben, speziell bei Temperaturenniedrigung zu gelatinieren. So wies S. J. Levites (l. c.) darauf hin, daß auch Lösungen von Na-Palmitat, Kapronsäure usw. bei tieferen Temperaturen zu Gallerten erstarren. Ganz im allgemeinen scheint der Anstieg der inneren Reibung bei Abkühlung molekulardisperser Systeme um so steiler zu sein, je höher das „Molekulargewicht“ resp. der Dispersitätsgrad der Systeme ist.

*e) Geschwindigkeit der Gelatinierung.* Vielleicht der wesentlichste Unterschied zwischen der Gelatinierung und der Erhöhung der inneren Reibung von Molekulardispersoiden durch Temperaturvariation besteht darin, daß bei letzteren Systemen die innere Reibung sich momentan (d. h. mit sehr großer Geschwindigkeit) auf den der betreffenden Temperatur zugeordneten Wert einstellt, während die entsprechende Variation der Viskosität bei Emulsoiden mit meßbarer, d. h. viel geringerer Geschwindigkeit erfolgt. Folgende Tabelle, die zwei Versuche von P. von Schroeder und S. J. Levites enthält, kann hierfür als Beispiel dienen.

Tabelle 12.

Zunahme der Viskosität von Gelatinelösungen mit der Zeit.

Zeit (Temp. 21.0°) (P. von Schroder)	Innere Reibung	Zeit (Temp. 25°) (S. J. Levites)	Innere Reibung
nach 5 Min.	1 · 83	—	2 · 19
10 „	2 · 10	1/4 Stunde	2 · 39
15 „	2 · 45	1/2 „	2 · 59
30 „	4 · 13	3/4 „	2 · 80
60 „	13 · 76	1 „	3 · 00
		1 1/4 „	3 · 20
		1 1/2 „	3 · 40
		nach 11 Stunden	gelatiniert

Es sei bemerkt, daß mit dem von P. von Schroeder (erste Spalte) benutzten Viskosimeter eine innere Reibung von mehr als ca. 20 Einheiten nicht mehr gemessen werden konnte, d. h. daß in der Nähe dieser Werte die Gelatinierung außerordentlich schnell verläuft. Daß indessen auch in bereits ausgebildeten Gallerten weitere Vorgänge in der gleichen Richtung stattfinden, ist bereits in § 41, b erörtert worden.

Ein mathematischer Ausdruck für die Gelatinierungsgeschwindigkeit ist bisher noch nicht aus den Beobachtungen abgeleitet worden. Nach den genaueren Zahlen von P. von Schroeder steigt die innere Reibung erst langsam, dann aber zusehends schneller. Da ein Grenzwert zwar sehr langsam, aber immerhin praktisch erlangt wird, ergibt sich, daß das Wachstum der inneren Reibung in den späteren Stadien wieder langsamer werden muß, daß mit anderen Worten die allgemeine Geschwindigkeitskurve der Gelatinierung eine S-förmige Gestalt haben wird.

Was nun den Einfluß verschiedener Faktoren auf den Gelatinierungsvorgang anbetrifft, so bestände die ideale Darstellung derselben, wie erwähnt, in der Angabe der Veränderungen der Geschwindigkeitskonstanten durch diese Faktoren. Einstweilen ist die Erforschung der Gelatinierungsvorgänge zu diesem Stadium noch nicht gelangt, und wir werden im folgenden daher in der Regel nur die Einflüsse verschiedener Faktoren auf die verschiedenartig gemessenen Gelatinierungspunkte feststellen können.

*f) Einfluss des Temperaturintervalles auf die Gelatinierung.* Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Geschwindigkeit der Gelatinierung eines Emulsoids um so größer sein wird, je tiefer die Temperatur, der dasselbe ausgesetzt wird, unter der Gelatinierungstemperatur liegt, d. h. unterhalb derjenigen Temperatur, bei der das Emulsoid z. B. innerhalb 24 Stunden nicht mehr aus dem Versuchsgefäße herausfließt. Messungen über den Einfluß dieses Faktors scheinen bisher noch nicht angestellt worden zu sein.



*g) Einfluss der Konzentration auf die Gelatinierung.* Neben der Temperatur ist die Konzentration des Emulsoides von wesentlichster Bedeutung für seine Gelatinierungsgeschwindigkeit. Ja in sehr verdünnten Lösungen erreicht bekanntlich die innere Reibung auch bei sehr lang andauernder Abkühlung nicht solche Werte der inneren Reibung, daß das System die bezeichneten Eigenschaften fester Körper in erheblichem Maße annimmt. Daß indessen z. B. Gelatinelösungen selbst noch von einem Gehalt von 0,18% Verschiebungs- resp. Formelastizität zeigen, ist bereits S. 203 erwähnt worden. Im allgemeinen steigt die Gelatinierungsfähigkeit (gemessen als Zunahme der inneren Reibung oder als Gelatinierungstemperatur) sehr schnell mit der Konzentration. So beträgt die innere Reibung einer frisch hergestellten dreiprozentigen Gelatinelösung schon rund das 3—4fache der Viskosität des reinen Wassers, und ungefähr gleichkonzentrierte Agarlösungen gelatinieren bereits vollständig. Von S. J. Levites (l. c.) ist auch eine Berechnung der Zunahme der inneren Reibung von Emulsoiden mit der Konzentration vorgenommen worden. Er fand, daß für verdünnte Systeme die Arrheniussche Formel  $\eta = A^x$ , worin  $\eta$  die innere Reibung,  $x$  die Konzentration und  $A$  eine Konstante bedeutet, anwendbar ist, während für konzentriertere Lösungen, die hier besonders in Frage kommen, eine lineare Gleichung  $\eta = 1 + a \cdot x$ , worin  $n$  und  $x$  dieselbe Bedeutung haben und  $a$  eine andere Konstante darstellt, genauere Berechnung gestattet.

*h) Einfluss der thermischen Vorgeschichte auf die Gelatinierung.* Auf den Begriff der thermischen Vorgeschichte eines Emulsoids ist in Abschn. c dieses Paragraphen eingegangen worden. Hier sei ein Beispiel für den Einfluß des Erhitzens einer zweiprozentigen Gelatinelösung auf 100° nach den genauen Untersuchungen von P. von Schroeder (l. c.) wiedergegeben.

Tabelle 13.

Einfluß des Erhitzens einer Gelatinelösung auf ihre innere Reibung.

Dauer des Erhitzens bei 100°	Relative innere Reibung
0 · 5 Stunden	1 · 75
1 · 0 „	1 · 55
2 · 0 „	1 · 47
4 · 0 „	1 · 32
6 · 0 „	1 · 28
8 · 0 „	1 · 25
10 · 0 „	1 · 24
12 · 0 „	1 · 23
14 · 0 „	1 · 22
16 · 0 „	1 · 22

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Abnahme der inneren Reibung (der Gelatinierungsfähigkeit) erst schnell erfolgt, um allmählich abzunehmen und sich asymptotisch einem Grenzwert zu nähern. P. von Schroeder fand, daß sich diese Abnahme durch eine logarithmische Funktion gut rechnerisch darstellen ließ.

*i) Einfluss von Zusätzen auf die Gelatinierung.* Die zunächst in Frage kommenden Einflüsse von Zusätzen auf die innere Reibung verdünnter Emulsoide sind bereits in § 40 besprochen worden. Bezüglich des analogen Verhaltens konzentrierter Systeme haben sich nach den Untersuchungen von Wo. Pauli<sup>1)</sup>, Wo. Pauli und P. Rona<sup>2)</sup>, den genannten Autoren usw. folgende Resultate ergeben.

Elektrolyte beeinflussen merklich sowohl die Gelatinierungsgeschwindigkeit als auch die Gelatinierungstemperatur. Die Wirkung der Anionen tritt bei weitem in den Vordergrund gegenüber dem Einfluß der Kationen. Erhöht wird

<sup>1)</sup> Wo. Pauli (Pascheles), Pflügers Arch. f. Physiol. 71, 333 (1898).

<sup>2)</sup> Wo. Pauli u. P. Rona, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 2, 1 (1902).

die Gelatinierungsgeschwindigkeit und -temperatur in zunehmender Reihenfolge durch Sulfate, Zitate, Tartrate, Azetate usw., erniedrigt in zunehmender Reihenfolge von Chlorid, Chlorat, Nitrat, Bromid, Jodid usw. Von Nichtelektrolyten fördern z. B. Glyzerin, verschiedene Zuckerarten, hemmen Furfurol, Harnstoff, Alkohole, Hydrochinon, Resorzin, Pyrogallol usw. Nicht selbst gelatinierende Kolloide haben keinen merklichen Einfluß auf Gelatinierungsgeschwindigkeit und -temperatur.

Von S. J. Levites ist eine interessante Gesetzmäßigkeit gefunden worden, die das Gelatinierungsvermögen resp. die Gelatinierungsgeschwindigkeit und -temperatur mit der emulsoiden Löslichkeit der betreffenden Kolloide in den mit Zusätzen versehenen Dispersionsmitteln verknüpft.<sup>1)</sup> Dieser Autor fand, daß Stoffe, welche die Löslichkeit der Emulsoide im Dispersionsmittel erhöhten, die Gelatinierungsgeschwindigkeit herabsetzten. So „löst“ sich bekanntlich Gelatine in Wasser bei Zimmertemperatur nicht zu einem räumlich vollkommen homogenen System auf; sie „quillt“ nur bei dieser Temperatur. Wohl aber erfolgt vollkommene Lösung z. B. in halbnormaler KJ-Lösung. In ganz entsprechender Weise beträgt die Zeit, welche zur Bildung einer festen Gallerte nötig ist, bei einer bestimmten reinen Gelatinelösung und bei einer Temperatur von 10—12° etwa 25 Minuten, bei einer gleichkonzentrierten, aber  $\frac{1}{2}$  norm. KJ enthaltenden Lösung unter den gleichen Versuchsbedingungen aber 110 Minuten. Umgekehrt beschleunigen solche Stoffe die Gelatinierung, welche die Löslichkeit der Gelatine herabsetzen. So fällen (koagulieren) Sulfate, Azetate usw. in höheren Konzentrationen Gelatinelösungen und erhöhen dementsprechend die Gelatinierungsgeschwindigkeit.<sup>2)</sup> Immerhin werden sich später (siehe Kap. 21) einige Ausnahmen von dieser allgemeinen Analogie zwischen Gelatinierungsgeschwindigkeit und Löslichkeitsbeeinflussung ergeben. Dies ist

---

<sup>1)</sup> V. Rothmund, Löslichkeit usw. Leipzig 1907, 152.

<sup>2)</sup> Siehe hierzu auch J. Languier des Bancels, Compt. rend. 146, 290 (1908).



auch nicht verwunderlich, wenn man sich überlegt, daß Gelatinierung und Koagulation zwar darin übereinstimmen, daß bei beiden Vorgängen Dispersitätsverringerungen auftreten, daß sie sich aber andererseits beträchtlich u. a. dadurch voneinander unterscheiden, daß bei der Koagulation im Gegensatz zur Gelatinierung ein Aufgeben der räumlichen Homogenität und besonders noch meist eine tiefgreifende Veränderung der dispersen Phase durch Dispersionsmittelentziehung stattfindet.

*k) Schmelzen von Gallerten.* Erwärmt man ein bereits erstarrtes Emulsoid, so verliert es allmählich die Eigenschaften, welche es als einen festen Körper kennzeichnen. Vor allem tritt bei bestimmten Temperaturen freie positive Oberflächenspannung auf, wie sie sich z. B. im Abrunden eines schwebend erhaltenen Gallertstückes offenbart (siehe S. 203). Es ist von Wichtigkeit namentlich für die Bestimmung des Schmelzpunktes, d. h. der Temperatur, welche man als charakteristisch für diesen Übergang fest-flüssig ansieht, daß auch hier die Dauer des Erwärmens von großem Einfluß ist. Schmilzt eine Gelatinegallerte z. B. sofort bei Annahme einer Temperatur von  $35^{\circ}$ , so ist es in der Regel möglich, auch etwa bei  $33^{\circ}$  dieselbe Zustandsänderung hervorzurufen, falls man die Gallerte längere Zeit dieser niedrigeren Temperatur aussetzt. Man ist weiterhin gezwungen, in manchen Fällen zwei Temperaturen, einen „Erweichungspunkt“ und einen „Tropfpunkt“, anzugeben. Auch hier müßten also streng genommen Geschwindigkeitsmessungen an die Stelle von „Punkt“-Bestimmung treten.

Der auf irgendeine Weise (siehe S. 203) bestimmte Schmelzpunkt einer Gallerte ist nun von allen den Faktoren und zwar in vollkommen analoger Weise abhängig, welche die Gelatinierungsgeschwindigkeit beeinflussen. Nach den Untersuchungen von Wo. Pauli (l. c.), B. D. Steele<sup>1)</sup> u. a.<sup>2)</sup> erhöhen

---

<sup>1)</sup> B. D. Steele, Z. f. physik. Chem. 40, 689 (1902).

<sup>2)</sup> In der bakteriologischen Literatur spielt der Schmelzpunkt von Gallerten bei der Herstellung von Nährböden eine wichtige Rolle. Viele hierher gehörige Einzelheiten findet man in den von W. Reide-meister (Z. f. wissensch. Mikroskop. 25, 42, 1908) zusammengestellten Arbeiten.

ganz allgemein solche Zusätze die Schmelztemperatur, welche die Gelatinierung begünstigen. Bemerkenswert erscheint es, daß bei den Schmelzerscheinungen z. B. der Gelatinegallerten der Einfluß auch der Kationen deutlicher zum Vorschein kommt, als dies bei den Gelatinierungsvorgängen der Fall ist. Die Schmelztemperatur steigt nach Pauli und Steele in der Reihenfolge  $Mg^{++}$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  usw. Der Einfluß der Kationen sowie der Nichtelektrolyte ist im allgemeinen identisch mit ihrer Wirkung auf die Gelatinierung. Wie groß diese durch Zusätze von Elektrolyten bewirkten Variationen der Schmelztemperatur sein können, zeigen folgende Beispiele nach W. O. Pauli (l. c.).

Tabelle 14.

Einfluß von Salzen auf den Schmelzpunkt einer  
10 %igen Gelatinegallerte

System	Schmelztemperatur
reine Gallerte	29 · 61° C
mit Zusatz von norm. KI	0 · 66
„ „ „ halbnorm. $K_2SO_4$	33 · 84

### § 73. Mikroskopische Eigenschaften und Theorie der Gelatinierung.

#### *a) Mikroskopische Vorgänge bei der Gelatinierung.*

1. Ultramikroskopie der Gelatinierung. Es wurde schon an früherer Stelle erwähnt (§ 44, c), daß verdünnte, z. B. nicht mehr gelatinierende Emulsoide unter dem Ultramikroskop häufig nur einen hellen diffusen Lichtkegel zeigen. Wie ebenfalls schon erörtert wurde, kann man hieraus nicht ohne weiteres auf eine außerordentlich kleine Teilchengröße in derartigen Systemen schließen, da ja nur bei genügender Verdünnung des Systems, genügend großem Brechungsunterschied usw. die Bedingungen zur ultramikroskopischen Sichtbarmachung der individuellen Teilchen gegeben sind. Gerade bei Systemen von der Zusammensetzung  $Fl \div Fl$  und ganz besonders bei Emulsoiden, die, wie bereits

des öfteren besprochen wurde, sich aus zwei gegenseitigen kolloiden Lösungen zusammensetzen, finden sich aber nur in seltenen Fällen diese Bedingungen der ultramikroskopischen Sichtbarkeit bei unmittelbarer Untersuchung der Systeme. Obgleich man auf Grund der weiter unten beschriebenen mikroskopischen Untersuchungen des Gelatinierungsvorganges mit großer Sicherheit folgern kann, daß das ultramikroskopische Bild dieser Zustandsänderung im Auftreten von stärkerer diffuser Erhellung des Gesichtsfeldes und im Sichtbarwerden einzelner Teilchen bestehen wird, so sind anscheinend eingehendere, von allgemeineren Gesichtspunkten aus unternommene ultramikroskopische Studien über dies Problem bisher noch nicht unternommen worden.<sup>1)</sup>

2. Methoden der mikroskopischen Sichtbarmachung der Gelatinierung. Aber auch für die mikroskopische Sichtbarkeit gelten bekanntlich analoge Bedingungen bezüglich eines minimalen Brechungsunterschiedes usw. In der Tat erweisen sich auch nicht nur verdünntere flüssige Emulsionen, sondern auch konzentrierte und erstarrte Gallerten in weitaus den meisten Fällen unter dem Mikroskop als völlig homogen, und der Versuch, auf optischem Wege Auskunft über die „inneren“ Vorgänge bei der Gelatinierung zu erhalten, erscheint so auf den ersten Augenblick aussichtslos. Indessen verdanken wir den eingehenden und mühsamen Untersuchungen von O. Bütschli<sup>2)</sup> einige Hilfsmittel, deren Anwendung uns doch instand gesetzt hat, die Gelatinierungsvorgänge weitgehend auf diesem direktesten Wege in ihren Einzelheiten zu studieren. Bütschli verwandelte nämlich die normalerweise in Frage kommenden Hydrosole in Alkoholo-, Benzolo- usw. Sole, d. h. in Systeme, bei denen der Brechungsunter-

---

<sup>1)</sup> Über die speziellen ultramikroskopischen Vorgänge, die in Stärkekleistern verschiedener Konzentration auftreten, vgl. Z. Gatin-Gruszevska, A. Mayer und G. Schaeffer, Compt. rend. d. l. Soc. de Biologie 64, 599 (1908).

<sup>2)</sup> O. Bütschli, Untersuchungen über mikroskop. Schäume usw. Leipzig 1892; Verh. d. naturk.-med. Vereins Heidelberg. N. F. 5, 1894. Über den Bau quellbarer Körper usw. Göttingen 1896. Untersuchungen über Strukturen. Leipzig 1898, mit Atlas.



schied der beiden Phasen einen größeren Wert besaß als bei rein wässerigem Dispersionsmittel. Man kann dabei zweierlei Wirkungsweisen dieser fremden Dispersionsmittel unterscheiden. Alkohole usw. bewirken durch Wasserentziehung eine Erhöhung der Konzentration der dispersen Phase und damit der optischen Verschiedenheiten zwischen dieser und dem Dispersionsmittel. In höheren Konzentrationen ist diese Wirkung so energisch, daß sogar Koagulationserscheinungen auftreten können (siehe Kap. 21). Andere Dispersionsmittel, in welchen Wasser nicht oder nur wenig löslich ist, wirken einfach durch Verdrängung des ursprünglichen Dispersionsmittels und ergeben auf diese Weise die Bedingungen zur mikroskopischen Sichtbarmachung. Schließlich sei erwähnt, daß auch chemisch wirkende Koagulationsmittel, wie z. B. Chromsäure oder Schwermetallsalze, zur Sichtbarmachung oder „Differenzierung“ der Struktur gelatinierender Systeme verwandt werden können.

Man hat nun gelegentlich gegen diese von Bütschli und seinen Nachfolgern angewandten Methoden eingewendet, daß mittels derselben nur auf künstlichem Wege mikroskopische Strukturen sichtbar gemacht würden resp. daß aus den nach der erwähnten Behandlung erhaltenen Bildern keine Rückschlüsse auf die Existenz derselben auch in nicht differenzierten Gallerten geschlossen werden können. Zunächst erledigt sich dieser Einwand schon dadurch, daß die typischen Eigenschaften von Gallerten (Formbeständigkeit, Elastizität usw.) in vielen Fällen in prinzipiell gleicher Weise vorhanden sind auch bei Systemen, die z. B. bestimmte Mengen Alkohol usw. enthalten. Die Gelatinierungsvorgänge dieser letzteren Systeme unterscheiden sich qualitativ m. a. W. in keiner Weise von den entsprechenden Zustandsänderungen reiner Gallerten, abgesehen eben davon, daß sie mikroskopisch beobachtet werden können. Es folgt hieraus, daß die prinzipiellen Vorgänge in beiderlei Systemen gleich sein müssen. Sodann aber hat Bütschli, der diese Frage in ganz besonders vorsichtiger, eingehender und vielseitiger Weise selbst behandelt hat<sup>1)</sup>, noch

<sup>1)</sup> Siehe besonders Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1898, einleitende Kapitel, ferner Kap. VI usw.

auf eine ganze Reihe von Erscheinungen hingewiesen, die nur unter der Annahme des Vorhandenseins gleichartiger Strukturen auch in undifferenziertem Zustande verständlich sind. So zeigen differenzierte Gallerten vielfach Strukturen, die augenscheinlich durch Einwirkung von gerichtetem Druck, Zug usw. entstanden sind (siehe auch S. 227), und in außerordentlich charakteristischer Weise mit der Verschiedenheit dieser mechanischen Beanspruchungen variieren. Da z. B. durch Verdrängung des Dispersionsmittels derartige charakteristische Spannungen usw. nicht erst entstehen können, so müssen sie schon vorher in der undifferenzierten Gallerte vorhanden sein. Außerdem aber kann man diese speziellen Strukturen durch Einführung des früheren Dispersionsmittels zum Verschwinden, durch nochmalige Differenzierung aber in genau derselben Form und an derselben Stelle wieder zum Vorschein bringen, sowie diesen Vorgang mehrmals wiederholen. Diese und andere Erscheinungen erheben die Existenz der mikroskopischen Bilder auch in undifferenzierten Gallerten zum wenigsten in qualitativ gleichartiger Form über allen Zweifel. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Analogien zwischen gröberen Emulsionen und Emulsoiden, welche sich schon so vielfach im vorliegenden Buche gezeigt haben, erst recht eng werden, falls konzentriertere Emulsoide zum Vergleich herbeigezogen werden, und daß keinerlei Gründe vorliegen, warum die schon in verdünnten Emulsoiden auf vielfache Weise demonstrierbare Zweiphasigkeit sich bei der Gelatinierung plötzlich verlieren sollte. (Auf weitere Tatsachen, die für die Angemessenheit der aus differenzierten Gallerten abgeleiteten Schlüsse für die allgemeinen Eigenschaften von Gallerten sprechen, wird in Abschn. b dieses Paragraphen noch eingegangen werden.)

3. Resultate der mikroskopischen Untersuchungen der Gelatinierungsvorgänge. Nach den Untersuchungen von O. Bütschli, zum Teil auch von G. Quincke und ganz besonders von W. B. Hardy<sup>1)</sup> stellt sich nun der Gelatinie-

<sup>1)</sup> W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. London, 66, 95 (1899); Am. Journ. of Physical Chem. 4, 254 (1900); Z. f. physik. Chem. 33, 326 (1900).



rungsvorgang mikroskopisch als eine Entmischung dar. Es ergab sich bei mikroskopischer Betrachtung gelatinierender Gelatine- und Agarlösungen, daß der Eintritt der Gelatinierung stets gekennzeichnet wird durch das Auftreten von mikroskopischen Tröpfchen. Diese Tatsache der tropfigen Entmischung ist als fundamentaler „innerer“ Vorgang der Gelatinierung anzusehen und ist offenbar gleichbedeutend mit einer Verringerung des Dispersitätsgrades der betreffenden Systeme. Er zeigt weiterhin aufs deutlichste die emulsoide Natur auch noch nicht gelatinierter Emulsoide, da offenbar unter normalen Umständen nur Flüssigkeiten zu Tropfen verschmelzen, d. h. freie positive Oberflächenspannung zeigen können.

Weiterhin ergaben sich nun eine ganze Anzahl interessanter Einzelheiten über die Beschaffenheit und das Schicksal dieser in den ersten Stadien der Gelatinierung entstehenden Tröpfchen. Zunächst erwies sich die Konzentration der gelatinierenden Lösung von großem Einfluß auf den weiteren Verlauf des Vorganges. In sehr verdünnten Emulsoiden schieden sich beim Abkühlen Tröpfchen einer konzentrierten Kolloidphase ab, die frei im Dispersionsmittel schwebten, Brownsche Bewegung zeigten usw., kurz sich wie normale Kolloide oder Dispersionen höheren Dispersitätsgrades erwiesen. Bei etwas höherer Konzentration (oder bei längerem Abkühlen) legten sich die Tröpfchen aneinander, um schließlich zu einem offenen Netzwerk zu verschmelzen, in welches das Dispersionsmittel freien Eintritt hatte. Die disperse Phase bestand also bei Beendigung des Vorganges nicht aus einzelnen frei flottierenden Teilchen, sondern aus einem in sich zusammenhängenden „offenen“ Netz, „Maschenwerk“, „Schwamm“ usw., d. h. einem System, das, geometrisch gesprochen, keinerlei geschlossene Oberflächen (Kugelflächen usw.) enthielt. In konzentrierteren Lösungen dagegen traten beim Abkühlen Tröpfchen auf, die sich durch ihr Lichtbrechungsvermögen als das Dispersionsmittel, d. h. als eine sehr verdünnte emulsoide Lösung, erwiesen. Diese voneinander getrennten Tröpfchen waren umgekehrt wie beim Verhalten sehr verdünnter Emulsoide ihrerseits eingebettet in der geschlossenen konzentrier-



ten Kolloidphase, ähnlich wie Honig in Wachswaben. Es fand m. a. W. bei höheren Konzentrationen ein Wechsel der Phasen in bezug auf die Rollen von disperser Phase und Dispersionsmittel statt. Es sei hervorgehoben, daß alle diese Beobachtungen von O. Bütschli und W. B. Hardy durch Mikrophographien und Zeichnungen festgehalten wurden.

Man bezeichnet diese zweierlei Strukturformen von Gallerten, die auch für die allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften der letzteren von fundamentaler Bedeutung sind, nach Bütschli als Netzstruktur und als Wabenstruktur. Namentlich die letztere Form, deren enorm weite Verbreitung in der organischen und anorganischen Natur durch O. Bütschli in seinen klassischen Untersuchungen festgestellt wurde, ist von großer Wichtigkeit. Sie ist z. B. dem Substrat der Lebenserscheinungen, dem Protoplasma, sowie den meisten seiner Abscheidungsprodukten eigentümlich.

Von weiteren Einzelheiten der genannten mikroskopischen Untersuchungen sei zunächst die Abhängigkeit der Tröpfchengröße von der gesamten Konzentration des Systems erwähnt. So beobachtet man z. B. bei Gelatinegallerten von 10% Wabenräume von 7  $\mu$  Durchmesser, bei rund 50%iger Gallerte dagegen nur solche von 2,5  $\mu$  (Hardy). Weiterhin ist die ebenfalls von Hardy gefundene interessante Tatsache anzuführen, nach der die entstehenden Tröpfchen um so kleiner sind, je größer die Abkühlungsgeschwindigkeit des Systems ist. Diese Beobachtung an Emulsoiden steht in völliger Übereinstimmung mit entsprechenden Erfahrungen bei der Entstehung von suspensoiden Phasen sowie überhaupt mit den Kondensationserscheinungen molekulardisperser Systeme, wie aus der bekannten Abhängigkeit z. B. der Kristallgröße von der Abscheidungsgeschwindigkeit hervorgeht. Sie ist dementsprechend auch in analoger Weise zu deuten, wie die entsprechenden Effekte bei der Entstehung und Herstellung kolloider Lösungen auf dem Wege der Kondensation (siehe § 66, d). — Sodann sei darauf hingewiesen, daß manche Zusätze die Nebenwirkung haben, unabhängig von der Konzentration nur eine Strukturform entstehen zu lassen. So erhält man nach

W. B. Hardy (l. c.) bei Zusatz von Formalin zu wässerigen Gelatinelösungen nur Netzstrukturen.

*b) Beziehungen zwischen Struktur und allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Gallerten.*

Es ist von vornherein ersichtlich, daß die fundamental verschiedene geometrische Beschaffenheit von Gallerten, wie sie in der Netz- und Wabenstruktur zum Vorschein kommt, auch auf die allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Systeme von Einfluß sein wird. Insbesondere kann man erwarten, für die in § 41, c behandelten Einflüsse der Konzentration von Gallerten auf diese Eigenschaften in der Verschiedenheit ihrer Strukturen eine nähere Erklärung zu finden. So wurde oben mitgeteilt, daß die Diffusionsfähigkeit anderer disperser Phasen in Gallerten stark mit der Konzentration der letzteren variiert. Während in verdünnten Systemen die Diffusionskonstanten fast dieselben sind, wie bei freier Diffusion in dem betreffenden Dispersionsmittel, wird in höherer Konzentration die Diffusion wesentlich gehemmt. Offenbar entspricht dem ersteren Verhalten die offene Netzstruktur, dem zweiten die geschlossene Wabenstruktur. Auch bei der Untersuchung der diffusionshindernden Wirkung chemischer Niederschläge in Gallerten kommen H. Bechhold und J. Ziegler<sup>1)</sup> zu einem ähnlichen Schluß: „Die Elektrolyte benutzen nur die wasserreiche Lösung als Diffusionswege; wenn aber durch Niederschläge die Wege verstopft werden, so wird die Diffusion erschwert oder ganz aufgehoben. Das wasserarme Gelatinenetzwerk kann die Diffusion von Elektrolyten nicht vermitteln<sup>2)</sup>.“

Sodann findet der interessante Befund von Stoffel<sup>3)</sup>, nach welchem schnell abgekühlte Gallerten durchlässiger für dif-

---

<sup>1)</sup> H. Bechhold und J. Ziegler, *Drudes Ann. d. Physik* 20, 900 (1906).

<sup>2)</sup> Zitiert nach dem Referat in *Koll.-Zeitschr.* 2, 23 (1907).

<sup>3)</sup> Stoffel, *Diffusionsverschiebungen in Gallerten*. Diss. Zürich 1908.

fundierende Stoffe sind, seine Parallele in dem von Hardy beobachteten Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Tröpfchengröße. Da bei schneller Abkühlung kleinere Tröpfchen aber dafür in größerer Anzahl entstehen als bei langsamer Gelatinierung, sind in ersterem Falle in verdünnten Gallerten die Netzstrukturen offenbar feiner, in konzentrierten Systemen die schwer durchlässigen Wabenwände dünner als bei allmählicher Ausbildung der mikroskopischen Phasen.

Daß schließlich auch die allgemeinen mechanischen Eigenschaften der Gallerten (Festigkeit usw.) von der Struktur derselben abhängen werden, kann hier nur angedeutet werden. Über die Abhängigkeit der Auspreßbarkeit der verdünnten Phase von der Konzentration und Struktur der Gallerten siehe diesen Paragraphen, Abschnitt c. — Auch die optischen Eigenschaften der Gallerten würden jedenfalls bei näherer Untersuchung entsprechende Verschiedenheiten ergeben.

*c) Mechanischer Nachweis der Heterogenität von Gallerten.*

Wie bereits von O. Bütschli<sup>1)</sup> gefunden, in systematischer Weise aber wiederum von W. B. Hardy (l. c.) gezeigt wurde, gelingt es unter bestimmten Umständen, die verdünntere Phase aus Gallerten, die sich z. B. in einem sehr feinmaschigen und festen Gazebeutel befinden, durch Druck auszupressen. Hardy fand, daß die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit bei Verwendung derselben Gallerte und gleicher Drucke in erster Annäherung einen durchaus konstanten Gehalt an Trockensubstanz enthielt, d. h. also eine emulsoide Lösung von konstanter Konzentration darstellte. Auf Grund dieser Methodik lassen sich nun sehr interessante Resultate bezüglich der Zusammensetzung der beiden Phasen erzielen. Über den Einfluß der Konzentration des gesamten Systems auf die Konzentrationen der beiden Teilphasen gibt folgende Tabelle nach Hardy Aufschluß.

---

<sup>1)</sup> O. Bütschli, Über den Bau quellbarer Körper usw. Göttingen 1896.



Tabelle 15.

Einfluß der Gesamtkonzentration von Gelatine-gallerten auf die Konzentration der Teilphasen ( $T=15^{\circ}$ ).

Gesamtkonzentration	Konzentration der „inneren“ Phase	Konzentration der „äußeren“ Phase
6 · 7%	17 · 0%	2 · 0%
13 · 5	18 · 0	5 · 5
36 · 5	8 · 5	40 · 0

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß zunächst bei Erhöhung der Gesamtkonzentration auch die Konzentration der beiden Teilphasen steigt. Sodann kommt aber ein Punkt (offenbar der, bei welchem die Netzstruktur sich in die Wabenstruktur verwandelt), von dem ab die Konzentration der „inneren“, d. h. dispersen Phase stark sinkt unter die der äußeren. Dies ist bei den hier benutzten Gallerten offenbar zwischen 13,5 und 36,5% Gesamtkonzentration der Fall. In diesem Gebiet vertauschen sich die geometrischen Eigentümlichkeiten der beiden Phasen; das frühere Dispersionsmittel wird zur dispersen Phase und umgekehrt. — Es sei erwähnt, daß zum Auspressen der konzentrierten Gallerten naturgemäß ein sehr viel größerer Druck resp. eine weitgehende mechanische Zerstörung der Wabenstruktur nötig ist als bei Gallerten mit Netzstruktur. Dies hebt auch Hardy hervor und weist weiter darauf hin, daß obige Zahlen wegen der Schwierigkeit einer vollständigen Trennung der Phasen nur angenäherte Werte darstellen.

Der Einfluß der Temperatur äußerte sich zunächst in einer Herabsetzung der Konzentration des Dispersionsmittels bei höherer Temperatur. (Es werden in folgendem nur die Versuche an Gallerten mit Netzstruktur besprochen werden.) Das Konzentrationsverhältnis der Teilphasen verschob sich m. a. W. bei steigender Temperatur zu Ungunsten der Konzentration des Dispersionsmittels. Temperaturerhöhung wirkt also analog wie Konzentrationserhöhung. Sodann stellte sich heraus, daß das Konzentrationsverhältnis abhängig davon war,

ob die ausgewählte Temperatur von oben oder von unten her erreicht wurde. Hierfür ist augenscheinlich die Langsamkeit, mit der diese wie andere Zustandsänderungen kolloider Systeme verlaufen, verantwortlich zu machen (siehe hierzu § 72, h).

Ein anderer, von O. Bütschli angestellter und hierher gehöriger Versuch bestand darin, daß man ein Stück Gelatinegallerte mit einem geringen Alkoholgehalt unter die Luftpumpe brachte. Beim Auspumpen nahm das Stück eine kreideweiße Farbe an, ohne dabei seine Gestalt merklich zu verändern. Bütschli erklärt dies Verhalten durch das Verdampfen des besonders in den Wabenräumen befindlichen Wassers und durch Erfüllen des Wabeninhaltes mit Luft resp. Dampf. In der Tat macht diese Erklärung den Vorgang vollkommen verständlich. Umgekehrt ist der Versuch als ein weiterer Beweis für die Mikrostruktur der Gallerten anzusehen.

#### *d) Theorie der Gelatinierung.*

1. Allgemeines. Als allgemeine Charakterisierung der in den vorangehenden Abschnitten geschilderten Eigentümlichkeiten der Gelatinierung ergibt sich unzweifelhaft, daß diese Zustandsänderung in einer Verringerung des Dispersitätsgrades unter Beibehaltung der Homogenität der räumlichen Orientierung der Phasen besteht. Weiterhin kann man auf Grund insbesondere der Auspreßversuche die Resultate dieser Zustandsänderungen, die Gallerten, charakterisieren ebenfalls als Emulsoide, allerdings aber als emulsoide Systeme höherer Ordnung, da sie nämlich aus zwei Flüssigkeiten, die selbst wieder Emulsoide verschiedener Zusammensetzung sind, gebildet werden. Eine Gallerte ist also ein Emulsoid, resp. in Anbetracht ihres geringeren Dispersitätsgrades genauer eine Emulsion, deren Teilphasen selbst wieder Emulsoide darstellen. Auf ähnliche Systeme, bei denen zu den zwei Flüssigkeitsphasen eventuell noch eine dritte feste oder auch emulsoide, die dispersen Teilchen umhüllende Phase hinzukommt, ist bereits oben bei der Besprechung der Entstehung anorganischer Gallerten hingewiesen worden.

2. Analogien zwischen Gelatinierung und Entmischung molekulardisperser Flüssigkeitsgemische. Durch die gegebene Kennzeichnung und ebenfalls auf Grund der geschilderten mikroskopischen Eigentümlichkeiten bietet sich von selbst eine Analogie zwischen Gelatinierung und der Temperaturentmischung von molekulardispers gelösten Flüssigkeitsgemischen dar. In der Tat ist auch schon von Bütschli, Hardy und in der Folge von vielen anderen Forschern dieser Vergleich gezogen worden, allerdings mit sehr verschiedener Bewertung des Resultats (siehe weiter unten). Die nähere Betrachtung ergibt indessen, daß diese Analogie keineswegs nur äußerer oder allenfalls theoretischer, sondern im Gegenteil durchaus tatsächlicher Natur ist. Es ist natürlich eine ganz andere Frage, ob die Gesetzmäßigkeiten, welche für makroheterogene oder grob disperse Flüssigkeitspaare gelten, auch bei Emulsoiden mit ihren höheren Dispersitätsgraden zu beobachten sind. Indessen gelten dieselben Erwägungen über die Gültigkeit der an makroheterogenen Flüssigkeitspaaren gewonnenen Erfahrungen auch für die Charakterisierung z. B. der kritischen Flüssigkeitsgemische, Systeme, welche gerade auf dem interessanten Grenzgebiet zwischen groben Emulsionen und Emulsoiden stehen.

Als übereinstimmend bei den Vorgängen der Gelatinierung und den gewöhnlichen Entmischungserscheinungen zweier Flüssigkeiten sind folgende Punkte zu nennen. Zunächst beginnt in beiden Fällen die Entmischung notwendigerweise in Form hochdisperser Tröpfchen. Beiderlei Vorgänge stehen damit in voller Analogie zu der Entstehung fester Partikel mittels Kondensation, also der Niederschlagsbildung oder der Kristallisation.<sup>1)</sup> Sowohl bei der Gelatinierung als auch bei der normalen Flüssigkeitsentmischung findet im Verlauf des Vorgangs eine Vergrößerung der Tröpfchen statt. Allerdings steigert sich diese Dispersitätsverringering bei der normalen Flüssigkeits-

---

<sup>1)</sup> Auf diese allgemeine Ähnlichkeit zwischen Gelatinierung und Kristallisation hat besonders S. J. Levites (Koll.-Zeitschr. 2, 161 ff., 1907/08) nachdrücklich hingewiesen.



entmischung häufig mit außerordentlicher Schnelligkeit bis zur Entstehung grob disperser und makroheterogener Systeme. Indessen ist dies letztere Verhalten keineswegs für die Entmischung molekulardisperser Flüssigkeitsgemische notwendig. Dies zeigen mit aller wünschenswerten Deutlichkeit die kritischen Flüssigkeitsgemische. Auch hier finden sich Fälle, in denen innerhalb beträchtlicher Temperaturintervalle eine vollkommen homogene Orientierung der dispersen Phase erhalten bleibt, und bei denen, wie mit großer Wahrscheinlichkeit wenigstens für die letzten Stadien vor der grob dispersen Entmischung angenommen werden kann, ebenfalls eine stetige Verringerung des Dispersitätsgrades eintreten muß. So äußert sich V. Rothmund<sup>1)</sup>, der neben J. Friedländer diese Analogien am eingehendsten untersucht hat, über die kritische Trübung von Flüssigkeitsgemischen: „Sie ist am stärksten unmittelbar in der Nähe der kritischen Temperatur und nimmt mit der Entfernung von derselben langsam an Stärke ab, um schließlich vollkommen zu verschwinden. Doch geschieht dies ganz allmählich; ein bestimmter Punkt, von dem ab sie nicht mehr bemerkbar ist, läßt sich nicht angeben. Sie ist häufig noch bei Temperaturen, die zehn und mehr Grad von der kritischen entfernt liegen, mit voller Deutlichkeit zu erkennen usw.“ Es ergibt sich aus dieser Schilderung, daß auch bei der normalen Entmischung von Flüssigkeiten disperse Systeme entstehen können, die eine beträchtliche Temperaturstabilität besitzen resp. bei denen Verringerungen des Dispersitätsgrades auch ohne Aufgeben der Homogenität der räumlichen Orientierung der Phasen vor sich gehen können.

Eine weitere sehr interessante Übereinstimmung ergibt sich aus der Existenz von (reversiblen) Gelatinierungsvorgängen bei Temperaturerhöhung und analogen Entmischungsvorgängen molekulardisperser Flüssigkeitsgemische. Oben (§ 72, b) wurde eines solchen emulsoiden Systems (Kasein + Kalziumsalz) Erwähnung getan. Während nun auch die Mehrzahl molekulardisperser Flüssigkeitsgemische resp. die bekanntesten unter

---

<sup>1)</sup> V. Rothmund, Löslichkeit usw. Leipzig 1907, 76.

ihnen sich bei Abkühlung wie Emulsoide entmischen, existieren auch einige Beispiele (Dimethylamin + Wasser usw.), bei denen durch Temperaturerhöhung Entmischung hervorgerufen wird. (Näheres hierüber siehe in dem zit. Werke von Rothmund).

Neben diesen Übereinstimmungen bestehen nun auch einige Differenzen zwischen Gelatinierung und der Entmischung molekulardisperser Flüssigkeitsgemische für den Fall, daß die letzteren Entmischungsvorgänge zu makroheterogenen Systemen führen. Bei grob dispersen Systemen ist insbesondere die relative Zusammensetzung der beiden Phasen nach den Versuchen von Berthelot und Jungfleisch, Duclaux, Nernst u. a.<sup>1)</sup> unabhängig von der Gesamtkonzentration des in beiden Phasen zu verteilenden dritten Stoffes. Wir sahen oben, daß dies Verhalten keineswegs auch bei Gallerten Geltung besitzt, und in der Tat ist dieser Widerspruch häufig als Argument gegen die Analogisierung von Gelatinierung und normaler Flüssigkeitsentmischung angeführt worden. Indessen darf nicht vergessen werden, daß der Berthelotsche „Verteilungssatz“ nur an grob heterogenen Systemen aufgefunden worden ist und dementsprechend zunächst nur für diese Geltung besitzt. Wir wissen aber (siehe § 26 und 27), daß die meisten, wenn nicht alle Eigenschaften eines heterogenen Systemes sich weitgehend verändern bei zunehmendem Dispersitätsgrad der Systeme. Und gerade für die hier besonders in Frage kommenden Eigenschaften wie Löslichkeit, Dampfdruck usw. ist diese Abhängigkeit von dem Dispersitätsgrad oder der spezifischen Oberfläche, wie erörtert, auch experimentell demonstriert worden. Es handelt sich also um ein neues Problem, wenn man die Anwendbarkeit des „Verteilungssatzes“ auch bei kolloiden Systemen in Betracht ziehen will, nicht aber um eine von vornherein selbstverständliche Deduktion, deren Ergebnis das Bestehen einer Analogie zwischen den bezeichneten Vorgängen im positiven oder negativen Sinne entscheiden kann.

---

<sup>1)</sup> Siehe hierüber die Lehrbücher der physikalischen Chemie, z. B. Wilh. Ostwald, Grundriß der allg. Chem. 4. Aufl. 1909, 418ff.

Ganz im Gegenteil muß man auf Grund der bereits bekannten weitgehenden Änderungen, die ein System durch Hervortreten seiner Oberflächenenergien erfährt, von vornherein erwarten, daß dieses an makroheterogenen Systemen gewonnene Gesetz nicht für Dispersoide von höherem Dispersitätsgrade gelten wird. Ein näheres Studium dieser mutmaßlichen Veränderungen des „Verteilungssatzes“ bei variierendem Dispersitätsgrade wäre augenscheinlich von größtem Interesse. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich Gallerten wegen ihrer größeren Stabilität besser für eine solche Untersuchung eignen als die kritischen Flüssigkeitsgemische, bei denen prinzipiell analoge Verhältnisse zu erwarten sind.

#### § 74. Chemische Gelatinierung.

Es existieren nun einige weitere Zustandsänderungen von Emulsoiden, die ebenfalls unter Dispersitätsverringerung bei Erhaltung der Homogenität der Verteilung der Phasen vor sich gehen, und deren Resultate ebenfalls Gallerten sind. Von den besprochenen Vorgängen unterscheiden sich diese letzteren ganz wesentlich zunächst dadurch, daß sie entweder durch Erhöhung der Temperatur überhaupt erst zustande kommen (Hitzegerinnung konzentrierter Eiweißlösungen), oder aber durch Temperaturerhöhung stark beschleunigt werden (Erstarren z. B. von Kieselsäure, Bildung von Alkalialbuminaten usw.). Sodann sind diese Gelatinierungsvorgänge regelmäßig fast vollkommen irreversibel im Gegensatz zu den bisher besprochenen. Als durchgreifendster Unterschied zwischen diesen Erscheinungen und den Vorgängen der Temperaturgelatinierung ergibt sich nun die Tatsache, daß in den aufgeführten Beispielen zweifellos chemische Vorgänge die Hauptrolle spielen, und daß die auftretenden Zustandsänderungen als begleitende resp. als aus chemischen Änderungen resultierende Erscheinungen aufgefaßt werden müssen. Es geht dies nicht nur aus der Irreversibilität derselben, sondern insbesondere daraus hervor, daß ganz spezifische chemische Stoffe Umfang und Geschwindigkeit dieser Gelatinierungen bestimmen, und daß nach der Gelatinierung in allen Fällen chemische Veränderungen des Systems nachzu-



weisen sind (siehe z. B. die Reaktionsänderungen bei der Hitze-gerinnung der Eiweißkörper, den spezifischen katalytischen Einfluß von Ionen auf die Erstarrung der Kieselsäure: W. Flemming<sup>1)</sup> usw.). Eine mikro- und ultramikroskopische Untersuchung derartiger chemischer Gelatinierungen ist anscheinend noch nicht unternommen worden; es ist zu erwarten, daß sich vollkommen analoge Verhältnisse wie bei der Temperaturgelatinierung ergeben werden. Es möge daher der Hinweis auf diese Erscheinungen hier genügen. (Auf die Hitzekoagulation von Eiweißkörpern in verdünnter Lösung, welche unter Aufgeben der Homogenität der räumlichen Verteilung der Phasen stattfindet, wird noch später (Kap. 21) kurz eingegangen werden.)

---

<sup>1)</sup> W. Flemming, Z. f. physik. Chem. 41, 427 (1902).

---

## Neunzehntes Kapitel:

### Quellung.

#### § 75. Allgemeine und makroskopische Eigenschaften der Quellungsvorgänge.

*a) Definition; Beziehungen zwischen Quellung und Gelatinierung; Literatur.* Der Zustand einer Gallerte kann auch auf einem anderen, dem im vorigen Kapitel geschilderten, in gewissem Sinne entgegengesetzten Wege erreicht werden. Manche feste Körper organismischer wie anorganismischer Herkunft, aber insbesondere organischer Zusammensetzung, haben die Eigenschaft, bei Berührung mit manchen Flüssigkeiten (oder ihren Dämpfen) freiwillig einen emulsoiden Zustand, d. h. die Gallertform, anzunehmen. Man nennt feste Stoffe mit dieser Eigentümlichkeit quellungsfähig oder quellbar und den entsprechenden Vorgang selbst Quellung. Die Quellbarkeit hängt auf das engste zusammen mit der Gelatinierungsfähigkeit der betreffenden Stoffe, zunächst dadurch, daß wohl fast alle quellbaren Körper erst aus Gallerten entstanden sind, indem den letzteren das in beiden Phasen enthaltene Dispersionsmittel durch Verdunstenlassen oder auf irgendeine andere Weise zum größeren Teile entzogen wurde. Sodann führen Quellung und Gelatinierung zu den gleichen Resultaten. In der Tat wird es in den meisten Fällen nicht zu entscheiden sein, ob eine Gallerte infolge von Gelatinierungs- oder von Quellungsvorgängen entstanden ist.

Die Quellungserscheinungen gehören zu den am längsten bekannten und besonders eingehend studierten Kolloiderscheinungen. Schon die alten Ägypter verwendeten die Quellungsfähigkeit z. B. des Holzes, um Steine zu sprengen. In vielen Zwei-

gen der Kolloidindustrien (Gerberei, Textilindustrie, Photographie, Sprengstoff- und Kunstseidefabrikation, Herstellung hygroskopischer Apparate usw.) sowie der wissenschaftlich angewandten Kolloidchemie spez. der Physiologie spielen die Quellungsvorgänge eine große Rolle. Von den Erforschern derselben sind zu nennen J. Liebig<sup>1)</sup>, C. Ludwig<sup>2)</sup>, R. Fick<sup>3)</sup>, C. Nägeli<sup>4)</sup>, Jamin<sup>5)</sup>, H. Quincke<sup>6)</sup>, Duvernoy<sup>7)</sup>, J. Reinke<sup>8)</sup>, E. Wiedemann und Ch. Lüdeking<sup>9)</sup><sup>10)</sup>, F. Hofmeister<sup>11)</sup>, O. Bütschli<sup>12)</sup>, E. Riecke<sup>13)</sup>, H. Rodewald<sup>14)</sup>, Volbehr<sup>15)</sup>, F. Krafft und Mitarbeiter<sup>16)</sup>, Steinbrinck<sup>17)</sup>, Kolkwitz<sup>18)</sup>,

---

<sup>1)</sup> J. Liebig, Unters. üb. d. Luftbewegung im tierisch. Organismus, 1848.

<sup>2)</sup> C. Ludwig, Henle und Pfeuffers Z. f. ration. Med. 8, 15 (1849); Lehrb. d. Physiol. 1, 72 (1858); daselbst auch ältere Literatur, spez. Versuche von Cloetta usw.

<sup>3)</sup> R. Fick, Medizin. Physik. Braunschweig 1856.

<sup>4)</sup> C. Nägeli, Die Stärkekörner, 1858.

<sup>5)</sup> Jamin, Compt. rend. 50, 311 (1860).

<sup>6)</sup> H. Quincke, Pflügers Arch. f. Physiol. 3, 332 (1870).

<sup>7)</sup> Duvernoy, Chem. Centralblatt 1874, 428, 440.

<sup>8)</sup> J. Reinke, Botan. Abh., hrsgb. von Hanstein, 4, 1 (1879).

<sup>9)</sup> E. Wiedemann und Ch. Lüdeking, Wiedemanns Ann. d. Physik 25, 145 (1885).

<sup>10)</sup> Ch. Lüdeking, ibidem 35, 552 (1888).

<sup>11)</sup> F. Hofmeister, Arch. f. exper. Pathol. 27, 395 (1890); 28, 210 (1891).

<sup>12)</sup> O. Bütschli, siehe die des öfteren zit. Werke, speziell: Verh. d. naturh.-med. Ver. Heidelberg 1894, 1895; Über den Bau quellbarer Körper usw. Göttingen 1896.

<sup>13)</sup> E. Riecke, Nachr. d. Göttinger Ak. d. Wiss. 1894, 1; Wiedemanns Ann. d. Physik 53, 564 (1894).

<sup>14)</sup> H. Rodewald, Landwirtsch. Versuchsstat. 45, 201 (1894); Z. f. physik. Chem. 24, 193 (1897); Untersuch. üb. d. Quellung der Stärke, Leipzig und Kiel 1896.

<sup>15)</sup> Volbehr, Untersuch. üb. d. Quellung der Holzfaser. Diss. Kiel 1896.

<sup>16)</sup> F. Krafft und Mitarbeiter, Ber. d. D. chem. Ges. 28, 2573 (1895); 29, 1328 (1896); Z. f. physiol. Chem. 35, 364, 376 (1902); 47, 5 (1906).

<sup>17)</sup> Steinbrinck, Ber. d. D. botan. Ges. 1896, 29.

<sup>18)</sup> Kolkwitz, ibidem 1896, 106.



Rothert<sup>1)</sup>, A. Mayer<sup>2)</sup>, Wo. Pauli<sup>3)</sup>, Bögh, J. Päßler und Appelius<sup>4)</sup>, P. von Schroeder<sup>5)</sup>, K. Spiro<sup>6)</sup>, Wo. Ostwald<sup>7)</sup> u. a.

*b) Methoden zur Untersuchung der Quellungserscheinungen.* Die Bestimmung des Zustandes, in dem ein quellender Körper sich auf dem Wege zur Gallertbildung befindet, kann offenbar durch Angabe aller der Eigenschaften vor sich gehen, welche sich bei der Quellung ändern. In den folgenden Abschnitten dieses Paragraphen werden eine ganze Anzahl derartiger Eigenschaften angeführt werden. Allerdings aber eignen sich verschiedene Eigenschaften besser zur Kennzeichnung des Quellungszustandes als andere, und zwar darum, weil sie entweder stärker als andere während des Prozesses variieren, m. a. W. also eine feinere Kennzeichnung gestatten, oder weil sie bequemer zu messen sind, oder aber endlich, weil sie charakteristischer für die Quellung zu sein scheinen als andere. In der Regel bestimmt man nach dem Vorgange insbesondere von F. Hofmeister das Gewicht der aufgenommenen Flüssigkeiten, indem man den quellenden Körper möglichst gleichmäßig von der oberflächlich auf ihm haftenden Flüssigkeit zu befreien sucht (Näheres über diese Methodik, ihre Genauigkeit und Fehlerquellen siehe F. Hofmeister l. c., Wo. Ostwald l. c.). Man kann aber auch z. B. den Druck, welchen quellende Körper entwickeln, als Maß des Quellungszustandes verwenden (H. Rodewald). Ferner gestatten auch die optischen Veränderungen quellender Körper (L. Mathiesen), die Varia-

---

<sup>1)</sup> Rothert, ibidem 1897, 231.

<sup>2)</sup> A. Mayer, Untersuch. über Stärkekörner, Jena 1895; Botan. Ztg. 54, 328 (1896).

<sup>3)</sup> Wo. Pauli (Pascheles), Arch. f. exper. Pathol. 36, 100 (1895); Pflügers Arch. f. Physiol. 67, 219 (1897); 71, 333 (1898); Ergebn. d. Physiol. 1902, 1904, 1907.

<sup>4)</sup> Bögh, J. Päßler und Appelius, Collegium (Wiss. Beil. z. Ledermarkt) 1902, 179; 1905, 295.

<sup>5)</sup> P. von Schroeder, Z. f. physik. Chem. 45, 75 (1903).

<sup>6)</sup> K. Spiro, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 5, 276 (1904).

<sup>7)</sup> Wo. Ostwald, Pflügers Arch. f. Physiol. 108, 563 (1905); 109, 277 (1905); 111, 581 (1906).

tionen der elektrischen Leitfähigkeit (Wo. Pauli) usw. eine quantitative Untersuchung. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auf Grund der Reziprozität von Quellbarkeit fester Körper und der inneren Reibung ihrer verdünnten emulsoiden Lösungen (Wo. Ostwald, siehe § 77, d), auf indirektem, dafür aber außerordentlich empfindlichem Wege quantitative Untersuchungen der Quellungserscheinungen vorgenommen werden können.

*c) Grundbedingungen der Quellbarkeit.* Damit überhaupt ein Quellungsvorgang eintritt, d. h. damit aus irgendeinem festen Körper bei Berührung mit einer Flüssigkeit eine Gallerte entsteht, ist das Vorhandensein gewisser, bisher noch wenig studierter Beziehungen zwischen quellbarem Körper und Quellungsmittel nötig. So quillt z. B. Gelatine wohl in Wasser, nicht aber in Schwefelkohlenstoff, Kautschuk leicht in letzterem, nur sehr wenig dagegen in ersterem. Weiterhin können sich beim Kautschuk Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Cumol usw. ersetzen, während für Gelatine nur wässrige Quellungsmittel bekannt sind. Die Annahme von „chemischen“ Gründen für das geschilderte Verhalten ist ebensosehr oder wenig gerechtfertigt wie eine Zurückführung derselben etwa auf die optischen Verschiedenheiten von quellbarem Körper und Quellungsmittel. In beiden Fällen findet eine Kennzeichnung dieser Grundbedingungen der Quellung nach einem einzelnen herausgegriffenen, den Quellungsvorgang zwar begleitenden, ihn aber selbst in keinerlei Weise eindeutig charakterisierenden Merkmal statt. Denn die chemische Zusammensetzung oder Reaktionsfähigkeit enthält keinerlei Bestimmungsstücke für die Voraussage, ob bei der Berührung zweier Phasen eine Gallerte entstehen wird oder nicht. Vielmehr sind diese für die Theorie der Quellung offenbar fundamentalen Beziehungen zwischen quellendem Körper und Quellungsmittel von derselben Art, wie wir sie für die molekulardisperse oder auch kolloide Löslichkeit verschiedener Stoffe anzunehmen haben. Es wird auf dieselben in dem Abschnitt über die Theorie der Quellung (§ 76) näher eingegangen werden.

*d) Quellungsmaximum oder Quellbarkeit.* Jeder quellbare



Körper nimmt nur eine endliche Menge Quellungsmittel auf, die abhängig ist von der Temperatur, dem Druck und den im vorigen Abschnitt angeführten „Grundbedingungen“, welche besonders stark bei Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Quellungsmittels variieren (C. Ludwig). Die experimentelle Bestimmung dieses Quellungsmaximums wird dadurch erschwert, daß die Quellungsvorgänge in ihren letzten Stadien mit außerordentlich kleiner Geschwindigkeit verlaufen, so daß es meist nicht möglich ist, das theoretische Maximum abzuwarten.

Das Quellungsmaximum oder, allgemein gesprochen, die Quellbarkeit wird nun von einer ganzen Reihe Faktoren beeinflusst.

1. Einfluß von chemischer Zusammensetzung Je nach den „Grundbedingungen“ der Quellung, wie sie besonders mit der chemischen Zusammensetzung von Quellungskörper und -mittel variieren, erreicht auch das Quellungsmaximum verschiedene Werte. So vermag ein Stück Agar mehr Wasser aufzunehmen (gemessen durch Gewichtsbestimmung) als ein Stück Gelatine. Ferner quillt Kautschuk in Cumol beträchtlich stärker als z. B. in Benzol (gleiche Temperatur vorausgesetzt).

2. Einfluß von Zusätzen. Über den Einfluß von Zusätzen auf die Quellbarkeit liegen besonders eingehende Untersuchungen vor, die folgende allgemeinere Resultate ergeben haben.

Elektrolyte können im Verhältnis zu reinem Wasser das Quellungsvermögen organischer Stoffe (Leim, Gelatine, Agar, Schweinsblase, Knorpel usw.) sowohl steigern als auch herabsetzen. Namentlich die quellungssteigernden Wirkungen der Elektrolyte sind von großem theoretischem wie praktischem Interesse, da das größere (und schnellere) Quellungsvermögen in manchen Salzlösungen anscheinend das wichtigste, wenn nicht einzige Prinzip ist, das in emulsoiden Systemen (z. B. in Organismen) den Diffusions- und Osmoseprozessen entgegenwirkt. Durch die Steigerung der Quellbarkeit in Gegenwart von Elektrolyten kann auch konzentrierteren Lösungen Flüssig-



keit entzogen, m. a. W. Konzentrationsarbeit geleistet werden. — Was die speziellen Wirkungen der Elektrolyte anbetrifft, so erhöhen Alkalien und Säuren im allgemeinen stets die Quellbarkeit organischer Körper (bezüglich der Komplikation, die durch den Einfluß der Konzentration hervorgerufen wird, siehe weiter unten). Cyanide, Jodide, Bromide, Nitrate, Chlorate, Chloride usw. erhöhen in absteigender Reihenfolge, Azetate, Zitate, Tartrate, Sulfate usw. erniedrigen in aufsteigender Reihe das Quellungsvermögen in reinem Wasser (F. Hofmeister, Wo. Pauli, Wo. Ostwald usw.). Die Kationen haben auch hier nur einen relativ geringen Einfluß. Der Einfluß der Konzentration der Elektrolyte ist relativ kompliziert, läßt sich jedoch nach Wo. Ostwald auf einen einheitlichen Typus reduzieren. Die Kurven, welche als Abszisse die Elektrolytkonzentration, als Ordinate die maximale aufgenommene Flüssigkeitsmenge enthalten, zeigen allgemein 2 Maxima und 1—2 Minima. Das erste Minimum (bei relativ kleinen Elektrolytkonzentrationen) liegt dabei häufig z. B. bei Säure- und Alkalizusatz unterhalb des Quellungswertes in reinem Wasser.

Nichtelektrolyte verringern im allgemeinen das Quellungsvermögen in reinem Wasser. Allerdings sind diese Wirkungen noch keineswegs mit der gleichen Ausführlichkeit wie die Einflüsse der Elektrolyte untersucht worden. Von großem Interesse ist es, daß nach F. Hofmeister Leimplatten in wässrigem Alkohol bestimmter Konzentration ein bis zu 2 Proz. größeres Quellungsvermögen besitzen als in reinem Wasser, so daß auch hier der Konzentrationseinfluß eine analoge wichtige Rolle zu spielen scheint. Andere Kolloide haben im allgemeinen und besonders bei Ausschluß molekulardisperser Verunreinigungen nur schwache Wirkungen auf die Quellbarkeit. Nach K. Spiro, M. Oker-Blom<sup>1)</sup> u. a. wirkt kolloides Eisenhydroxyd schwach begünstigend, Serumeiweiß schwach hindernd auf die Quellung von Leimplatten.

Von den mannigfachen Einzelheiten der Quellungserscheinungen in Molekulardispersoiden sei noch erwähnt, daß die

---

<sup>1)</sup> M. Okerblom, Skand. Arch. f. Physiol. 15, 114 (1903).

Aufnahme von Flüssigkeit und die Aufnahme des gelösten Stoffes unabhängig voneinander erfolgt (F. Hofmeister). Die Aufnahme des reinen Quellungsmittels nimmt in einer quellungsfördernden Salzlösung (z. B. in NaCl) zunächst zu mit der Konzentration der letzteren, bis sie bei einem Salzgehalt von etwa 13—14% ein Maximum erreicht und bei höheren Konzentrationen wieder abfällt. Die Salzaufnahme seitens des quellenden Körpers erhöht sich dagegen durchweg bei steigender Konzentration im Quellungsmittel, und zwar in erster Annäherung proportional derselben. Der Salzgehalt ist bei genügend langer Quellungsdauer ebensohoch oder nur wenig niedriger als der des Quellungsmittels. Bei andern Molekular-dispersoiden, z. B. bei Farbstoffen, trifft diese letztere Regel nicht zu, da hier im Gegenteil häufig Konzentrationserhöhungen (Adsorptionen, siehe Kap. 20) im quellenden Körper eintreten. Bereits angequollene Körper nehmen aus einer Salzlösung im allgemeinen mehr Salz als Flüssigkeit auf.

3. Einfluß von Temperatur und Druck. Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß dieser Faktoren auf das Quellungsmaximum (nicht die Quellungsgeschwindigkeit) liegen zurzeit nicht vor. Aus theoretischen Gründen kann man aus dem Auftreten positiver Wärmetönungen und Volumverminderungen beim Quellungsvorgang (siehe diesen Paragraphen, Abschn. h) schließen, daß das Quellungsmaximum durch höhere Temperaturen und durch Druck gesteigert wird (Th. Körner<sup>1</sup>). Eine genauere Bestimmung dieser Einflüsse scheint mit beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten behaftet zu sein.

*e) Geschwindigkeit der Quellung.* Die Kurve, welche die Abhängigkeit der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge von der Quellungszeit darstellt, hat in erster Annäherung hyperbolische Form (F. Hofmeister). Die Quellungsgeschwindigkeit ist

---

<sup>1</sup>) Th. Körner, Jahresber. d. D. Gerberschule, Freiberg 1899 bis 1900, 5. — Die in dieser Arbeit in bezug auf den Einfluß der Temperatur gegebene Beweisführung erscheint nicht einwandfrei.



also in den ersten Augenblicken am größten und nimmt nach einiger Zeit asymptotisch ab. Für die rechnerische Darstellung der Quellungsgeschwindigkeit sind eine ganze Anzahl von Formeln aufgestellt worden (F. Hofmeister, Wo. Pauli, P. von Schroeder usw.). Als besondere Schwierigkeit hat sich hierbei eine adäquate Berücksichtigung des sich bei der Quellung stetig ändernden Volums (der Dicke der quellenden Platte usw.) erwiesen, und ebenfalls eine Ausschaltung der im ungequollenen Körper vorhandenen Spannungen, der Elastizitätseinflüsse usw. Die allgemeinste Gleichung ist die von Wo. Pauli, der das allgemeine Newtonsche Zeitgesetz zugrunde liegt (siehe § 56, b). Ist  $M$  das Quellungsmaximum,  $Q$  der Quellungsgrad zur Zeit  $t$  und  $K$  eine Konstante, so gilt in erster Annäherung

$$\frac{dQ}{dt} = K(m - Q).$$

Diese Gleichung ist formal identisch mit derjenigen, welche A. Noyes und Whitney<sup>1)</sup> für die molekulardisperse Auflösungsgeschwindigkeit fester Stoffe fanden. Sie verdient wegen der zweifellos engen Beziehungen zwischen Quellungs- und Auflösungserscheinungen besondere Beachtung. Eine Hyperbelgleichung für die Quellung wurde von F. Hofmeister, eine Modifikation der Paulischen von P. von Schroeder gegeben. Alle diese Gleichungen vermögen nur in erster Annäherung die Quellungsgeschwindigkeit darzustellen, so daß die angemessenste Formel zurzeit noch nicht gefunden worden ist.

Die Quellungsgeschwindigkeit wird nun wie das Quellungsmaximum von einer ganzen Reihe Faktoren beeinflusst, und zwar steigt im allgemeinen die Geschwindigkeit mit dem Betrag der maximal aufnehmbaren Menge, und umgekehrt. Zusätze beeinflussen in analoger Weise Quellungsgeschwindigkeit wie Quellbarkeit, so daß auf die Erörterungen von Abschn. d dieses Paragraphen verwiesen werden kann. Höhere Temperatur begünstigt in hohem Maße die Quellungsgeschwindigkeit. Tab. 15 nach E. Wiedemann und Ch. Lüdeking gibt hierüber Auskunft.

---

<sup>1)</sup> A. Noyes und Whitney, Z. f. physik. Chem. 23, 689 (1897).  
Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie. 24



Tabelle 16.

Einfluß der Temperatur auf die Quellungsgeschwindigkeit von Gelatine.

Temperatur	Aufgenommene Wassermenge in Gewichtsteilen
1°	2.43
9	3.48
20	6.28
30	9.48

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Zunahme der Quellungsgeschwindigkeit infolge von Temperaturerhöhung ein Maximum ungefähr bei Zimmertemperatur besitzt. Während die Geschwindigkeit innerhalb der ersten 9° nur um ungefähr ein Drittel zunimmt, steigt sie zwischen 9 und 20° auf das 1,5 bis 2fache. Dieser letztere hohe „Temperaturkoeffizient“ der Quellung ist von besonderem Interesse darum, weil sein Wert dem bei chemischen Reaktionen beobachteten Temperaturkoeffizienten (pro 10° Erhöhung durchschnittlich Verdoppelung der Geschwindigkeit) sehr nahekommt. Bezüglich des Einflusses noch höherer Temperaturen auf den Verlauf der Quellung siehe § 76, c.

Die allgemeine Gestalt der Quellungskurve erleidet durch Zusätze und Temperaturvariation keine wesentlichen Änderungen; natürlich nehmen aber die Konstanten der Gleichung andere Werte an.

*f) Volumänderungen bei der Quellung.* Das Volum eines gequollenen oder quellenden Körpers ist stets kleiner als die Summe der Volumina von ungequollenem Körper aufgenommenen Flüssigkeit (H. Quincke). Die Dichte eines quellenden Körpers nimmt also im Verlaufe der Quellung stetig zu. Nach Wo. Pauli<sup>1)</sup> kann man diese Volumverminderung in einfacher Weise folgendermaßen demonstrieren: Man schüttet in eine zur Hälfte mit Wasser gefüllte Flasche, in der sich ein Steigrohr befindet, Stücke eines quellenden Körpers (etwa Tra-

<sup>1)</sup> Wo. Pauli, *Ergebn. d. Physiol.* 1904, 161.

gantpulver) so ein, daß der Körper nicht in das Steigrohr gerät und dieses verstopft. Während außerhalb des Kolbens sehr bald eine steife Gallerte entsteht, sinkt das Wasser im Steigrohr. Einige Zahlen für die Variation der Dichte eines Körpers entsprechend seiner aufgenommenen Menge Quellungsmittel werden in § 78 mitgeteilt werden.

*g) Optische und elektrische Vorgänge bei der Quellung.* Die Eigenfarbe des quellenden Körpers ändert sich entsprechend der Menge aufgenommener Flüssigkeit. Desgleichen nimmt z. B. bei einer quellenden Gelatineplatte das Brechungsvermögen vom stärker gequollenen Rande zu nach dem Innern der Platte, und zwar nach einer in erster Annäherung parabolischen Funktion<sup>1)</sup>. Das Brechungsvermögen der ganzen Platte nimmt während der Quellung ab. Über die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit während der Quellung usw. siehe W. O. Pauli, Arch. f. exper. Pharm. 36, 100 (1895).

*h) Wärmeentwicklung bei der Quellung.* Quellungsvorgänge sind stets von Wärmeentwicklung begleitet (Duvernoy, E. Wiedemann und Ch. Lüdeking). Sehr wahrscheinlich hängt diese Erscheinung eng zusammen mit den in Abschn. f erwähnten Volumänderungen bei der Quellung, und die entstehenden Wärmemengen können als „Kompressionswärmen“ gedeutet werden. Die auftretenden Temperaturerhöhungen sind zuweilen ganz beträchtlich. So fanden E. Wiedemann und Ch. Lüdeking bei der Quellung von Gelatine, Tragant, Gummiarabikum Temperaturerhöhungen bis zu 1,9°. Ja W. B. Hardy<sup>2)</sup> gibt sogar an, daß beim Zusammenbringen von 1 cm trocknen Agars in grobem Pulver mit 10 cm Wasser Temperaturerhöhungen von mehr als 6° zu beobachten sind. Auf Grund von Messungen der Volum- und Temperaturänderungen bei der Quellung der Stärke hat schließlich H. Rodewald eine thermodynamische Berechnung der Quellungserscheinungen vorgenommen.

---

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Literaturübersicht der Arbeiten über optische Begleiterscheinungen bei der Quellung findet sich in Leick, Drudes Ann. d. Physik 14, 139 (1904).

<sup>2)</sup> W. B. Hardy, Z. f. physik. Chem. 33, 326 (1900).

*i) Beträge der bei der Quellung freiwerdenden Volumenergie.* In ganz entsprechender Weise wie die Wärmetönungen erreichen auch die bei der Quellung freiwerdenden Mengen Volumenergie spez. ihre Intensitätsfaktoren, die Drucke, ganz ansehnliche Beträge. So ist es bekannt, daß man mittels des „Quellungsdruckes“ Felsblöcke, Schädel, Tonzylinder usw. sprengen kann. Nach H. Rodewald bedarf es eines Druckes von 2523 Atmosphären, um das Aufquellen der Stärke zu verhindern, m. a. W. um den Quellungsdruck zu kompensieren. Nach den Versuchen des alten Pflanzenphysiologen Hales<sup>1)</sup> vermögen quellende Erbsen den Deckel eines eisernen Topfes in die Höhe zu heben, der mit 83,5 kg belastet ist. Die bei der Quellung entstehenden Drucke übersteigen also sogar die bei den osmotischen Erscheinungen normalerweise beobachteten Werte.

Der Quellungsdruck ist, wie leicht ersichtlich, in den ersten Quellungsstadien am größten, und nimmt sodann allmählich ab. Diese Tatsache wird vielleicht am einfachsten demonstriert durch die verschiedene Auspreßbarkeit von Körpern in verschiedenen Quellungsstadien. So konnte J. Reinke (l. c.) aus dem wassergesättigten Laube einer Meeresalge (*Laminaria*) schon bei sehr geringen Drucken etwas Wasser auspressen, während zu gleichem Erfolge bei 170 % Wassergehalt ein Druck von 16 Atmosphären, bei 93 % aber schon ein Druck von 200 Atmosphären notwendig war. (Vergleiche hierzu auch § 74, c).

## § 76. Theorie der Quellungserscheinungen.

*a) Mikroskopische Struktur quellbarer Körper.* Als Definition der Quellung resp. der Quellbarkeit wurde oben die Fähigkeit eines festen Körpers bezeichnet, in Berührung mit einer geeigneten Flüssigkeit den Zustand einer Gallerte anzunehmen. Man kann vielleicht zur Vorsicht diese Definition dahin erweitern, daß man als Quellbarkeit bereits die Fähigkeit eines Körpers bezeichnet, sich in der Richtung der Entstehung

---

<sup>1)</sup> Siehe hierüber sowie über das Folgende W. Pfeffer, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl. Leipzig 1897, 63.



einer Gallerte zu verändern. Denn falls z. B. nur minimale Flüssigkeitsmengen zur Verfügung stehen oder das Quellungsvermögen aus irgendeinem anderen Grunde beschränkt ist, so werden die entstehenden Systeme nur Übergangsformen zwischen typischen festen Körpern und Gallerten darstellen, d. h. die Eigenschaften der letzteren nur in beschränktem Sinne und kleinerem Maße besitzen.

Wie ersichtlich enthält nun diese Definition der Quellbarkeit keinerlei Voraussetzungen über die physikalische oder chemische Beschaffenheit des festen quellbaren Körpers allein, da der letztere nur nach seiner Fähigkeit, bei Berührung mit geeigneten Flüssigkeiten den emulsoiden Zustand anzunehmen, charakterisiert wird. Nach den des öfteren zitierten klassischen Untersuchungen von O. Bütschli sind wir indessen imstande, einen Schritt weiterzugehen und aus den Strukturverhältnissen fester Körper in vielen Fällen Schlüsse auf ihre Quellbarkeit zu ziehen, resp. umgekehrt die mikroskopische Beschaffenheit der meisten quellbaren Körper auf einen einheitlichen Typus zurückzuführen. Bütschli zeigte nämlich mit verschiedenen direkten und indirekten Methoden, daß auch im ungequollenen festen Körper eine emulsoide Struktur in manchen Fällen deutlich nachweisbar, in anderen aber mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist. Neben zahlreichen Mikrophotographien quellbarer Körper, welche das Vorhandensein dieser emulsoiden Struktur in objektivster Weise demonstrierten, führte Bütschli für die allgemeine Verbreitung derselben u. a. die Tatsache an, daß offenbar die Übergänge zwischen gequollenen und ungequollenen Körpern vollkommen stetig sind. So ist z. B. bekannt, daß gerade quellbare Körper geringe Mengen Flüssigkeit außerordentlich hartnäckig an sich halten (Gelatine enthält auch nach tagelangem Trocknen im Exsiccator bei 100° noch Wasser). Andererseits entstehen die meisten, wenn nicht alle quellbaren festen Körper erst durch Eintrocknen von Gallerten (siehe § 78). Es liegen aber keinerlei Beobachtungen oder Gründe für die Annahme vor, daß die nachweisbare Struktur der Gallerten sich bei bestimmten geringen Flüssigkeitskonzentrationen plötzlich in irgendeine

andere Zustandsform umwandelt. Sodann sei darauf hingewiesen, daß für quellbare Körper nach Bütschli die Wabenstruktur typisch ist, wie eine solche bei der Entstehung konzentrierter Gallerten von Hardy (s. o.) nachgewiesen wurde im Gegensatz zu der Netz- oder Maschenstruktur verdünnter Systeme. Auch dies entspricht offenbar der Auffassung, daß feste quellbare Körper hochkonzentrierte Gallerten sind. — Es könnte eingewendet werden, daß unter Umständen ja auch Kristalle (Eiweiß, Hämoglobin usw.) quellbar sind, ein Umstand, der stark gegen die emulsoide Ausgangsstruktur der quellbaren festen Körper spricht. Indessen hat Bütschli (und auch G. Quincke) besonders eingehend gezeigt, daß nicht nur Stärkekörner, Inulinsphärokristalle, Vitellinkristalle usw., sondern auch Schwefel-, Bleiazetat-, Kaliumpermanganat usw. -Kristalle unter Umständen überzeugend deutliche Wabenstruktur aufweisen, so daß sich emulsoide und kristallinische Beschaffenheit nicht ausschließen müssen.

Wie erwähnt, handelt es sich bei der Frage nach der emulsoiden Ausgangsstruktur quellbarer Körper um ein Problem, das durch die oben gegebene Definition der Quellbarkeit zunächst ausgeschaltet wird. Prinzipiell lassen sich kaum Gründe anführen, warum die Entstehung eines Emulsoids bei der Berührung mit einem homogenen festen Körper nicht auch stattfinden könnte. Allerdings sind derartige Vorgänge zurzeit unbekannt, und die große Tragweite der Bütschli'schen Untersuchungen über den Bau quellbarer Körper besteht gerade darin, daß sie die außerordentliche Verbreitung der emulsoiden Ausgangsstruktur nachwiesen.

*b) Kapillarchemische Charakteristik der Quellung.* Obwohl eine ultramikroskopische Untersuchung der Quellungsvorgänge anscheinend noch gar nicht, eine mikroskopische nur in manchen Fällen unternommen worden ist, so lassen sich doch von verschiedenen Gesichtspunkten aus Schlüsse auf die „inneren“ Vorgänge, die eigentlichen Zustandsänderungen bei der Quellung, ziehen. Zunächst ergeben die Vorgänge, welche bei einer Konzentrationsveränderung des Emulsoids speziell bei der Gelatinierung beobachtet werden (siehe § 73, a, c),



daß die Größe oder die Zahl der Wabenräume zunehmen muß mit dem Quellungsgrade. Dies folgt u. a. schon aus der beträchtlichen Volumzunahme des quellenden Körpers. Gleichgültig, ob nun nur der Wabendurchmesser oder aber auch die Wabenzahl sich bei der Quellung vergrößert (das erstere ist nach Bütschli wahrscheinlicher), findet in jedem Falle auf diese Weise eine Vergrößerung der Oberfläche der beiden emulsoiden Phasen (Wabenwand und Wabeninhalt) statt. Gleichzeitig aber findet eine Verdünnung des ganzen Systems statt, was ebenfalls durch die Volumzunahme bei der Quellung demonstriert wird. Sowohl Wabeninhalt wie Wabenwände nehmen an dieser Verdünnung und Volumvergrößerung teil, wie mehrfach von Bütschli gezeigt wurde.

Es ist nun für die kapillarchemische Charakteristik der Quellungsvorgänge von prinzipieller Bedeutung, daß durch die beschriebenen Vorgänge zwar eine Vergrößerung der absoluten Berührungsfläche (Wabenwand-Wabeninhalt) stattfindet, daß aber durch die gleichzeitige Volumvergrößerung der Wert der spezifischen Oberfläche der genannten beiden Phasen sinkt. Denn schon aus der oben besprochenen Verringerung der Tröpfchengröße mit steigender Konzentration (§ 73, a) ergibt sich, daß hochkonzentrierte Gallerten (im Gegensatz zu flüssigen konzentrierten Emulsoiden) einen größeren Dispersitätsgrad besitzen als verdünntere mit weiten Waben oder gar solche mit Netzstruktur. Da aber bei der Quellung die verschiedenen Stadien von Gallerten abnehmender Konzentration durchlaufen werden müssen, so besteht dieser Teil des Vorganges in einer Dispersitätsverringerung des Systems, wie dies durch die einfache mikroskopische Beobachtung des Größerwerdens wabiger Produkte bei der Quellung (siehe zahlreiche Beispiele hierfür in Bütschli, *Unters. über Strukturen*, I. c.) demonstriert wird.

Indessen kommt neben der Dilatation der Wabenwände noch der Vorgang der Verdünnung beider emulsoider Phasen für die kapillarchemische Charakteristik der Quellung in Betracht. Wie aber in § 68 ausführlich erörtert wurde, wird gerade durch Verdünnung emulsoider Systeme häufig die



Gelegenheit zu Dispersitätsvergrößerungen gegeben, wie z. B. das Verhalten der Seifenlösungen so drastisch veranschaulicht. Neben den Dispersitätsverringerungen, die Wabenwand und -inhalt aufweisen, können durch das Eintreten der Flüssigkeit also auch Erhöhungen des Dispersitätsgrades, m. a. W. kolloide Auflösungen, eintreten. Die Tatsache, daß der Wabeninhalt durch Auspressen eine flüssige emulsoide Lösung liefert, beweist, daß solche Vorgänge wirklich bei der Quellung stattfinden, und die weiteren Ergebnisse der Auspreßversuche (siehe § 73, c) zeigen auch den relativen Betrag und die Veränderlichkeit des kolloid gelösten Teiles.

Als kapillarchemische Charakteristika der Quellungs Vorgänge ergeben sich also 1. eine Dispersitätsverringerung der grob dispersen Phasen (Wabenwand und -inhalt); 2. eine Dispersitätsvergrößerung (durch Verdünnung insbesondere des Wabeninhalts und gleichzeitige kolloide Auflösung). In ersterer Beziehung ist also die Quellung durchaus analog der Gelatinierung, während sie in der zweiten der kolloiden Auflösung usw. entspricht. Die kapillarchemische Dynamik der Quellungserscheinungen wird, wie ersichtlich, durch das Auftreten dieser beiden Arten von Zustandsänderungen beträchtlich kompliziert.

c) *Quellung und Lösung.* Von jeher sind die Beziehungen zwischen Quellung und Auflösung als besonders eng angesehen worden; ja man findet in der Literatur sogar das Problem aufgestellt und erörtert, ob die Quellung „als Lösung aufzufassen sei“ usw. Offenbar müssen aber doch auch wesentliche Unterschiede zwischen beiderlei Erscheinungen vorhanden sein, da andernfalls das bezeichnete „Problem“ nicht existieren würde. Die Erörterungen des vorigen Abschnittes ergeben, daß der wichtigste Unterschied darin besteht, daß bei der Quellung neben der Auflösung auch eine Dispersitätsverringerung, das Auftreten resp. die Entwicklung größerer Strukturen stattfindet, im Gegensatz zu der ausschließlichen Dispersitätsgraderhöhung, welche den Lösungsvorgang charakterisiert, gleichgültig, ob dieser zu kolloiden oder molekulardispersoiden Systemen führt. Das Verhältnis von Quellung und

Auflösung ist also das, daß Lösungsvorgänge stets bei Quellungsvorgängen auftreten, daß die letzteren aber nicht durch erstere allein charakterisiert werden.

Es ist nun von großem Interesse, die verschiedenen Anteile, welche die zwei entgegengesetzten Zustandsänderungen bei der Quellung besitzen, in Betracht zu ziehen sowie insbesondere zu erwägen, in welcher Weise sich etwa die Lösungsvorgänge auf Kosten der Strukturvergrößerungen bei Variation verschiedener Faktoren ändern. Bekanntlich quillt z. B. ein Stück Gelatine nicht mehr in Wasser von 100°; es „löst“ sich vielmehr zu einer flüssigen emulsoiden Lösung auf, ohne den Zustand einer Gallerte durchlaufen zu haben. Bei höheren Temperaturen verschwindet m. a. W. die Strukturvergrößerung des quellenden Körpers zugunsten der Lösungsvorgänge, und zwar bei genügend hoher Temperatur so weitgehend, daß überhaupt keine Strukturvergrößerung mehr beobachtet wird.<sup>1)</sup> Aus dem Quellungsgeschwindigkeit und vielleicht auch Quellungsmaximum fördernden Einfluß mittlerer Temperaturen, dem Quellungsoptimum (siehe § 75, c), geht hervor, daß erst bei bestimmten Temperaturen dieser Einfluß der Lösungsvorgänge das Übergewicht auf den Verlauf des Vorganges erlangen wird.

Schließlich sei noch kurz auf die interessante energetische Seite dieses Verhaltens hingewiesen. Wie oben erörtert wurde (siehe § 25, c) nimmt gerade die Oberflächenenergie zweiter Art, die unter allen Umständen für Dispersitätsvergrößerungen verantwortlich zu machen ist, zu mit Einführung von Wärme in das betreffende System. Ihr entgegen wirkt die Oberflächenenergie erster Art, deren Intensitätsfaktor, die positive Oberflächenspannung, die Wabenstruktur und ihre Beständigkeit bestimmt. Diese zweite Oberflächenenergie nimmt aber bekanntlich ab bei Erwärmung. Der Übergang von Quellung in

---

<sup>1)</sup> Nach einer brieflichen Mitteilung von P. P. von Weimarn an den Verf. kann man direkt unter dem Ultramikroskop beobachten, wie ein Stück Gelatine sich bei geeigneter Temperatur in zahllose kleine Partikel auflöst.

Auflösung bei höheren Temperaturen erweist sich energetisch also als ein Überhandnehmen freier Oberflächenenergie zweiter Art auf Kosten von Oberflächenenergie erster Art.

*d) Quellbarkeit, innere Reibung und osmotischer Druck von Emulsoiden.* Das Studium der in der Überschrift genannten drei Eigenschaften emulsoider Systeme hat eine in mehrfacher Beziehung wichtige und interessante Verwandtschaft derselben erkennen lassen. Und zwar hat sich ergeben, daß Zusätze speziell von molekulardispersen Stoffen (Elektrolyten usw.) diese drei Eigenschaften in weitgehend paralleler resp. reziproker Weise beeinflussen. Was zunächst die Beziehungen zwischen Quellungsvermögen und innerer Reibung anbetrifft, so hat sich gezeigt, daß alle Stoffe, die das Quellungsvermögen eines festen Körpers erhöhen, die innere Reibung seiner emulsoiden Lösungen herabsetzen und umgekehrt. Dies Verhalten geht im einzelnen aus einem Vergleich der Paragraphen 76, d, 2 und 40 hervor. Ja selbst die komplizierten Einflüsse der Konzentration des molekulardispersen Zusatzes finden sich in gleicher Weise bei den Quellungserscheinungen und den Änderungen der innern Reibung (Wo. Ostwald, l. c.), und ein gleicher Parallelismus besteht beim Vergleich des Einflusses der „thermischen Vorgeschichte“ z. B. der Gelatine auf Quellungsvermögen und innere Reibung (Wo. Ostwald, l. c.). Es ist von besonderem Interesse, daß sogar die absoluten Konzentrationen von Zusätzen, bei denen z. B. ein Minimum der Quellbarkeit und entsprechend ein Maximum der inneren Reibung zu beobachten ist, in erster Annäherung gleich sind, eine Tatsache, welche die weitgehende Unabhängigkeit der Zusatzwirkungen von der Konzentration des Kolloids zeigt.

Sodann hat sich aber aus den fundamentalen Untersuchungen von R. S. Lillie<sup>1)</sup> ergeben, daß auch der direkt gemessene osmotische Druck emulsoider Lösungen in unverkennbar ähnlicher Weise beeinflußt wird, insofern als Erhöhung des Quellungsvermögens und Herabsetzung der inneren Reibung eine Erhöhung des osmotischen Druckes entspricht. Es gehen

---

<sup>1)</sup> R. S. Lillie, Am. Journ. Physiol. 20, 127 (1907); siehe S. 194.



m. a. W. Quellbarkeit und osmotischer Druck von Emulsoiden symbat, innere Reibung und osmotischer Druck antibat. Bei dem komplizierten Konzentrationseinfluß von Säuren und Alkalien findet sich dieser Parallelismus ebenfalls bis in den Einzelheiten wieder; es ergeben sich zum Teil sogar vollkommene Übereinstimmungen der absoluten Konzentrationen, die in irgendwie ausgezeichneter Weise die genannten Eigenschaften beeinflussen (vergl. S. 194).

Diese Zusammenhänge sind anscheinend von großer Wichtigkeit für die Theorie der Emulsoide und werden nur durch die Annahme verständlich, daß ein und dieselbe allgemeine Variabel in allen drei Erscheinungsklassen durch die betr. Zusätze geändert wird. Mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit ist es in allen drei Fällen der Dispersitätsgrad, dessen Veränderungen die angegeben verschiedenartigen Wirkungen veranlassen. In der Tat ist diese Ansicht in verschieden deutlicher Form auch von den Autoren, welche sich mit diesen Zusammenhängen beschäftigt haben, ausgesprochen worden (siehe besonders die zit. Arbeit von Lillie). Quellungsfördernde, die innere Reibung vermindernde sowie den osmotischen Druck steigernde Zusätze und Zusatzkonzentrationen erhöhen mit anderen Worten den Dispersitätsgrad und umgekehrt. Übrigens gehen auch in Molekulardispersoiden im allgemeinen relativ geringe innere Reibung und relativ hoher osmotischer Druck gleichsinnig mit einem relativ kleinen Molekulargewicht resp. einer entsprechenden „Molekülgröße“.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auf Grund dieser engen, zuweilen geradezu quantitativen Beziehungen zwischen den genannten Eigenschaften emulsoider Systeme nicht nur Schlüsse von einer Eigenschaft auf die andere gezogen werden können, sondern daß man eine mit der anderen wenigstens in erster Annäherung messen kann. So läßt sich z. B. durch die bequemste und genaueste Meßmethode von Zustandsänderungen in Emulsoiden, durch Viskositätsmessungen, ganz allgemein die relative „Wasserbindungsfähigkeit“ eines Emulsoids in seiner Abhängigkeit z. B. von Zusätzen feststellen, gleichgültig

ob diese Eigenschaft als Quellbarkeit oder als osmotischer Druck zum Vorschein tritt (siehe hierzu § 32, c).

### § 77. Spezielle Quellungserscheinungen.

*a) Quellung in Dampf.* Körper, die in Flüssigkeiten quellbar sind, vermögen auch in der Regel in dem Dampf der betreffenden Flüssigkeiten Zustandsänderungen durchzumachen, welche unter günstigen Umständen zur Entstehung einer Gallerte führen. Fast alle hygroskopischen Meßapparate mit Darmsaiten, Haaren usw. beruhen auf den Volum- und Druckänderungen, die durch Quellungsvorgänge in Flüssigkeitsdämpfen zum Vorschein treten. Wie besonders von Wo. Pauli<sup>1)</sup> und P. von Schroeder<sup>2)</sup>, welche diese Vorgänge am eingehendsten untersucht haben, betont wurde, ist die Quellung in Dämpfen in manchen Punkten wesentlich verschieden von der gewöhnlichen Quellung. Denn offenbar setzt sich in dem hier zu behandelnden Falle der Vorgang aus zwei Prozessen zusammen: der Kondensation des Dampfes zu einer Flüssigkeit und der hierauf folgenden resp. die Kondensation begleitenden Flüssigkeitsaufnahme, die erst ihrerseits zu den normalen Quellungserscheinungen führt. Die merkwürdigsten Unterschiede aber ergeben sich beim Vergleich der Endzustände von Quellungsvorgängen desselben Körpers einerseits in Flüssigkeiten, andererseits im Dampf der letzteren. P. von Schroeder zeigte durch sorgfältige Gewichtsbestimmungen, daß ein in Wasser gequollenes Stück Gelatine Wasser abgibt, falls es in einen mit Wasserdampf gesättigten Raum gebracht wird. Und zwar verlieren nicht nur maximal gequollene, sondern auch „angequollene“ Gelatineplatten auf diese Weise an Gewicht. Nur bei Zusatz quellungshindernder Salze scheint das umgekehrte Verhalten einzutreten, insofern als P. von Schroeder bei einer mit einem Sulfat in geringer Konzentration versetzten Gelatineplatte umgekehrt eine Gewichtsvermehrung im Dampf feststellen konnte.

---

<sup>1)</sup> Wo. Pauli, Pflügers Arch. f. Physiol. 67, 224 (1897).

<sup>2)</sup> P. von Schroeder, Z. f. physik. Chem. 45, 75 (1903).

Diese merkwürdigen Vorgänge stehen jedenfalls in engstem Zusammenhang mit den Erscheinungen der Adsorption in zweiphasigen Systemen und ihren Folgeerscheinungen (§ 34). Schon Pauli hatte gefunden, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit abnimmt mit abnehmendem Quellungsgrad, ja daß die Verdampfung bei einem bestimmten Wassergehalt überhaupt aufhört (siehe auch den folgenden Abschnitt). Es zeigt dies, daß der Dampfdruck in wenig gequollenen Körpern wesentlich kleiner ist als in wasserreichen Gallerten und bei bestimmtem Wassergehalt fast Null wird. Das Quellungsmittel nimmt in diesen Stadien also in Hinsicht auf seinen Dampfdruck die Eigenschaften eines festen Stoffes an. Der Unterschied zwischen Dampf- und Wasserquellung wird in diesem Sinne darauf hinauslaufen, daß die Adsorption (Verdichtung) an der Oberfläche Kolloid-Dampf nicht dieselbe Intensität besitzt wie die Adsorption an der Oberfläche Kolloid-Wasser, sondern im ersteren Falle kleiner ist. Daß ein Unterschied im Energieinhalt eines in Dampf und in Flüssigkeit gequollenen Körpers besteht, geht daraus hervor, daß bei der Dampfquellung noch die Kondensationsarbeit zu leisten ist, die bei der Flüssigkeitsquellung wegfällt. Ob diese herangezogenen Punkte zur Erklärung der beschriebenen merkwürdigen Erscheinungen genügen, soll indessen hier nicht entschieden werden.

*b) Wasseraufnahme und -abgabe anorganischer Gele.* Durch die eingehenden und umfangreichen Untersuchungen von J. M. van Bemmelen<sup>1)</sup> sind wir mit einer Reihe von Quellungserscheinungen bekannt geworden, die in mehreren Beziehungen von besonderem Interesse erscheinen. Es handelt sich um die Wasseraufnahme amorpher, mehr oder weniger gelatinöser anorganischer Stoffe (Hydroxyde, Silikate usw.), die in der Regel als Hydrogele, d. h. als die Koagulationsprodukte kolloider Lösungen auftreten. Diese natürlichen aber auch die im Laboratorium hergestellten Hydrogele weisen nun einen sehr verschiedenen Wassergehalt auf je nach Herkunft, Alter, Temperatur, Luftfeuchtigkeit usw., und die stöchio-

---

<sup>1)</sup> Die Literatur findet sich auf S. 168ff. zusammengestellt.



metrische Bestimmung dieser zunächst als chemisch gebundenes „Hydratwasser“ aufgefaßten Wassermengen ergab außerordentlich variable Zahlen, ohne daß hierfür ein zureichender Grund namhaft gemacht werden konnte. Vor allen Dingen konnten in den meisten Fällen nicht ganzzahlige Verhältnisse zwischen dem betreffenden Stoff und dem gebundenen Wasser aufgefunden werden, wie dies für stöchiometrische Verbindungen charakteristisch ist. Die gefundenen Abweichungen betrugen weit mehr, als etwaige Fehler ausmachen konnten. van Bemmelen untersuchte nun die Faktoren, welche diese Variabilität des Wassergehaltes bestimmten, näher und fand, daß vor allen der Feuchtigkeitsgehalt der Luft resp. die Spannung des Wasserdampfes fast ausschlaggebend für den Betrag der Wasserbindung ist.

van Bemmelen ging bei diesen Untersuchungen so vor, daß er gewogene Mengen der betreffenden Hydrogele in Dampfräume von verschiedenen, aber bekannten Spannungen brachte. Nach längerem Aufenthalt in diesen Dampfräumen wurde das Gewicht der hineingebrachten Hydrogelmengen wieder bestimmt. Einer Zu- oder Abnahme des Gewichtes entsprach eine gleiche Änderung des Wassergehaltes. Als wichtigstes Resultat von Versuchen in Dampfräumen von etwa 36 verschiedenen Spannungen ergab sich z. B. für das Kieselsäurehydrogel eine zwar eigenartige, aber durchaus stetige Abhängigkeit des Wassergehaltes von der Dampfspannung des Raumes. Besonders wichtig erscheint es, daß in andern Fällen z. B. beim Eisenhydroxydsol bei gewissen Dampfspannungen die Stetigkeit der Variation des Wassergehaltes unterbrochen wurde, indem sich der Wassergehalt innerhalb eines bestimmten Dampfspannungsintervalls als konstant erwies. Die in diesen Gebieten im Hydrogel enthaltenen Wassermengen standen in molekularen, d. h. stöchiometrischen Verhältnissen zu dem betreffenden Stoff, und entsprachen einigen der als „chemische“ Hydrate beschriebenen Verbindungen. Man nennt seit van Bemmelen die Systeme, welche nicht molekulare Wassermengen binden, Ab- oder Adsorptionsverbindungen, oder im Unterschied zu ähn-

lichen Systemen, in welchen an Stelle des Wassers andere Stoffe treten (siehe § 82 und 83), vielleicht besser Adsorptionshydrate. Es ergibt sich also aus diesen ganz fundamentalen und in ihrer theoretischen Anwendbarkeit noch bei weitem nicht erschöpften Untersuchungen, daß Verbindungen, deren Bestandteile in stöchiometrischen Mengenverhältnissen stehen, als Einzelfälle von Systemen anzusehen sind, in welchen keinerlei Voraussetzungen über das Zahlenverhältnis ihrer Bestandteile gemacht werden, und die sich von Systemen anderer Zusammensetzung nur durch ihre größere Stabilität innerhalb einer bestimmten Variationsbreite äußerer Faktoren auszeichnen.

Neben der Spannung des umgebenden Dampfdruckes erwiesen sich nun eine ganze Anzahl anderer Faktoren ebenfalls von Einfluß auf den Wassergehalt der Hydrogele und seine Variation. Vor allen beeinflußt natürlich die Temperatur, ferner die Herstellungsweise, das Alter usw. den Gang des Wassergehaltes. Alle diese Faktoren wirken in ganz analoger Weise auf die normalen Quellungserscheinungen. Sodann aber stellte van Bemmelen fest, daß die Variationen des Wassergehaltes außerordentlich verschieden waren, je nach der Richtung, in welcher eine Veränderung desselben experimentell vorgenommen wurde. Es ergaben sich m. a. W. für dieselbe Dampfspannung sehr verschiedenartige Werte, je nachdem, ob der Wassergehalt verringert oder erhöht, ein wasserreiches oder ein wasserarmes Gel unter die betreffenden Versuchsbedingungen gebracht wurde usw. Im Gegensatz also zur Quellung, die ein weitgehend homodromer Vorgang ist (siehe § 57 b), erwiesen sich die Vorgänge der Wässerung und Entwässerung als heterodrome Prozesse. Ja es stellte sich weiterhin heraus, daß eine große Zahl dieser Vorgänge nicht nur heterodromer, sondern auch irreversibler Natur waren, so daß es z. B. nicht immer gelang, ein entwässertes Hydrogel in stetiger Weise wieder in ein wasserhaltiges überzuführen.

Schon vor den Untersuchungen Bütschlis über den Bau quellbarer Körper und über die Bedingungen der Quellung hatte J. M. van Bemmelen theoretisch die Struktureigentümlichkeiten anorganischer Hydrogele sowohl für die Stetigkeit der

Variationen ihres Wassergehaltes als auch für ihre andern im vorigen Abschnitt beschriebenen Eigentümlichkeiten verantwortlich gemacht. Mit vollem Bewußtsein setzte er die Grunderscheinungen in Parallele mit den Quellungserscheinungen organischer Emulsoide. In der Folge sind diese zunächst theoretischen Vorstellungen durch O. Bütschli durch tatsächliche Ergebnisse weitgehend ersetzt worden. Für die Heterodromie und Irreversibilität einzelner Prozesse machte van Bemmelen radikale Strukturänderungen wie Koagulationsvorgänge usw., welche als sekundäre Prozesse bei den Wässerungs- und Entwässerungsvorgängen auftreten, verantwortlich. In der Tat ist die Richtigkeit auch dieser Ansicht zum größeren Teile ganz unabhängig von Bütschli durch direkte mikroskopische Untersuchungen erwiesen worden.

Bezüglich weiterer z. B. optischer Einzelheiten bei der Wässerung und Entwässerung anorganischer Hydrogele muß auf die zit. Arbeiten von van Bemmelen und Bütschli verwiesen werden.

#### § 78. Entquellen, Schrumpfen und Trocknen von Emulsoiden.

Durch Entziehung des Quellungsmediums kann der Zustand einer Gallerte allmählich wieder übergeführt werden in den eines festen Körpers. Man kann dabei das Quellungsmedium einfach durch Verdunsten ev. mit Hilfe trockner Luftströme (Wo. Pauli) oder hygroskopischer Stoffe (Kalziumchlorid, Schwefelsäure) entfernen, oder aber auch dadurch, daß man die Gallerte mit Alkohol, Azeton usw. oder konzentrierten Lösungen quellungshemmender Salze, z. B. Sulfaten, behandelt. Schließlich kann man auch durch sog. Gerbmittel, wie Formaldehyd, Chromsäure usw. eine weitgehende Deshydratation erreichen. Je nach dem angewandten Entwässerungsmittel bleibt den entstehenden festen Körpern das Quellungsvermögen erhalten oder nicht. Durch Verdunstung werden die meisten Gallerten reversibel entquellen, desgleichen auch durch vorsichtiges Behandeln mit Alkohol und Salzlösungen. Bleiben nämlich die Systeme längere Zeit z. B. unter Alkohol, so verlieren sie



allmählich ihre Quellbarkeit. Hiermit im Zusammenhange steht auch die Tatsache, daß eine zu weitgehende Entwässerung ebenfalls schädlich auf das Quellungsvermögen des festen Körpers einwirkt (siehe den vorigen Abschnitt). Zweifellos sind für dieses Verhalten sekundäre Zustandsänderungen, welche die emulsoide Struktur (Wabenstruktur) der quellbaren Körper zerstören, verantwortlich zu machen. Die von chemischen Veränderungen des Emulsoids begleiteten Entquellungen sind in der Regel irreversibel.

Während der Entquellung treten nun dieselben Vorgänge wie bei der Quellung auf, naturgemäß aber in umgekehrter Reihenfolge. So nimmt z. B. die Dichte einer trocknenden Gallerte stetig ab, wie folgende Zahlen nach Ch. Lüdeking<sup>1)</sup> zeigen.

Tab. 17.

Abnahme der Dichte einer 50proz. Gelatinegallerte beim Trocknen.

Trockenzeit	Dichte
0 St.	1 · 766
24 „	1 · 740
32 „	1 · 734
36 „	1 · 724

Je nach der geometrischen Form der eintrocknenden Gallerte treten eigentümliche Schrumpfformen auf (Wo. Pauli<sup>2)</sup>, Bütschli<sup>3)</sup> usw.). Auf diese wurde bereits in § 41, a bei der Erörterung der Formbeständigkeit der Gallerten hingewiesen. Die verschiedenen Schrumpfformen beruhen auf der ungleichen, der Gestalt der Gallerte entsprechenden Deshydrationsgeschwindigkeit. Ist die Entquellung weit genug fortgeschritten, so gleichen sich diese verschiedenen Entwässerungszustände und damit die Schrumpfformen meist weitgehend

<sup>1)</sup> Ch. Lüdeking, Wiedemanns Ann. d. Physik 35, 552 (1888).

<sup>2)</sup> Wo. Pauli, Pflügers Arch. f. Physiol. 71, 1 (1898).

<sup>3)</sup> O. Bütschli, Üb. d. Bau quellbarer Körper usw. Göttingen 1896.

wieder aus, so daß häufig ein geometrisch ähnlicher, nur verkleinerter Körper entsteht.

Enthalten die Gallerten schließlich nur noch einige Procente oder weniger Quellungsmittel, so haben sie meist fast alle typischen Eigenschaften fester Körper erlangt. Sie bilden häufig durchscheinende, glasartige Massen, die zuweilen klarer sind als die wasserreicheren Entquellungsstadien, sowie zuweilen auch eine Eigenfarbe besitzen. Sie brechen in der Regel mit muschligen Bruchflächen, die zuweilen außerordentlich regelmäßige Beschaffenheit haben. (Bütschli.)

Es sei noch darauf hingewiesen, daß auch beim Eintrocknen von Gallerten ähnlich wie bei der Quellung häufig sehr ansehnliche Energiebeträge frei werden. So vermag Gelatine bei schnellem Eintrocknen und entsprechender Kontraktion (etwa bei höherer Temperatur) nicht nur dünnwandige Glasgefäße zu zersprengen, sondern auch z. B. aus festeren Uhrschälchen kleine muschlige Glasbrocken herauszubrechen.

### § 79. Endosmotische und kapillare Imbibition.

Von den typischen Quellungserscheinungen der Emulsoide hat man seit den theoretischen Ausführungen von R. Fick und F. Hofmeister die endosmotische und die kapillare Imbibition unterschieden. Erstere findet dann statt, wenn ein Körper, der abgeschlossene, von elastischen selektiv permeablen Membranen umgebene und mit osmotisch wirksamen Stoffen gefüllte Hohlräume enthält, mit einer geeigneten Flüssigkeit in Berührung gebracht wird. Derartige Vorgänge verlaufen wie die normalen Quellungs Vorgänge grundsätzlich mit Volumvergrößerungen des imbibierenden Körpers. Beispiele hierfür bieten die meisten tierischen und pflanzlichen aus Zellen aufgebauten Organe bei Behandlung mit hypotonischen Lösungen.

Was die Beziehungen zwischen dieser endosmotischen Imbibition und der normalen Quellung anbetrifft, so können beiderlei Vorgänge ineinander stetig übergehen. Nimmt man eine osmotische Wirksamkeit des Inhalts der Bütschlischen

Waben und eine nur für das Quellungsmittel vorhandene Durchlässigkeit der Wabenwände an, so wird der normale Quellungsvorgang zur endosmotischen Imbibition. In der Tat hat auch Bütschli selbst die eben geschilderte endosmotische Auffassung normaler Quellungsvorgänge mehrfach vertreten (l. c.). Allerdings ist dabei zu beachten, daß kolloide Lösungen, wie sie als Wabeninhalt durch Auspressen nachgewiesen werden können, nur sehr geringfügige osmotische Drucke zeigen (siehe § 39), und daß daher die enormen Quellungsdrucke (siehe § 75, i) auf Grund der osmotischen Auffassung allein unverständlich bleiben. Indessen sind neben den Strukturvergrößerungen bei der normalen Quellung, wie in § 76, b erörtert wurde, auch kolloide Auflösungs Vorgänge, d. h. Dispersitätserhöhungen anzunehmen, und diese letzteren Vorgänge tragen jedenfalls wesentlich zur Entstehung der großen Quellungsdrucke bei. Als ein weiterer Unterschied zwischen endosmotischer Imbibition und normaler Quellung kommt noch die Tatsache hinzu, daß bei der letzteren auch die Wabenwände neben ihrer Oberflächenvergrößerung ebenfalls eine Volumzunahme erfahren (siehe S. 375), ein Verhalten, das nicht charakteristisch für typische endosmotische Imbibitionen ist. Es sei indessen nochmals hervorgehoben, daß nicht nur alle Übergangserscheinungen zwischen diesen zwei Arten von Vorgängen theoretisch möglich sind, sondern daß sehr wahrscheinlich in konkreten Fällen sich beiderlei Prozesse übereinander lagern.

Kapillare Imbibition tritt dann auf, wenn in einem porösen festen Körper die in den vorgebildeten offenen Hohlräumen befindliche Luft durch eine Flüssigkeit verdrängt wird. Als Beispiele können Bimsstein, Filtrierpapier usw., sodann aber auch die Benetzungserscheinungen fester Pulver aufgeführt werden. Charakteristisch für diese Erscheinungen ist weiterhin der Umstand, daß drei Phasen ihre Oberflächenwerte während des Vorganges ändern, sowie ferner, daß in der Regel keine Volumvergrößerungen stattfinden. Diese Erscheinungen sind darum von Interesse, weil sie in gewissem Sinne Analoga der Quellung emulsoider Systeme bei suspensoiden Gebilden darstellen. Auch bei den Vorgängen der kapillaren Imbibition fester



Körper finden nach den Untersuchungen von Pouillet<sup>1)</sup>, Wilhelmy<sup>2)</sup>, Junck<sup>3)</sup>, Röntgen<sup>4)</sup>, Volkmann<sup>5)</sup>, Meißner<sup>6)</sup>, Parks<sup>7)</sup> u. a. sowohl Volumverminderungen des ganzen Systems als auch Erwärmungen statt, die ganz entsprechend wie bei den Quellungsvorgängen nur als Kompressionswärmen gedeutet werden können. Auch hier ist weiterhin eine möglichst hochdisperse Struktur Vorbedingung für das Auftreten von den bezeichneten Erscheinungen in erheblicherem Umfange. Nur in einem Punkte unterscheiden sich die Vorgänge der kapillaren Imbibition ganz wesentlich von den Quellungserscheinungen emulsoider Systeme: bei ersteren Vorgängen treten keine (oder nur unbedeutende) Änderungen des Dispersitätsgrades auf. In der Tat sind die oben beschriebenen Einzelheiten der Quellungsvorgänge nur möglich bei Systemen von der Zusammensetzung Fl + Fl und können deshalb direkt als Beweis für die emulsoide Beschaffenheit quellbarer Körper angesehen werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß in dem Maße, in welchem vollkommen stetige Übergänge zwischen festen und flüssigen Phasen bekannt sind, auch die Vorgänge der kapillaren Imbibition in Quellungsvorgänge übergehen können. Wahrscheinlich treten in gewissen praktischen Fällen, z. B. beim Quellen des Holzes beiderlei Erscheinungen gleichzeitig oder aber Prozesse auf, die eine Mittelstellung zwischen Quellung und kapillarer Imbibition einnehmen.

---

Es sei hier noch mit einigen Worten auf die Beziehungen zwischen Quellung und den in § 34 besprochenen Adsorptionserscheinungen in zweiphasigen Systemen eingegangen.

---

<sup>1)</sup> Pouillet, Ann. Chim. Phys. 20, 141 (1822).

<sup>2)</sup> Wilhelmy, Poggendorffs Ann. d. Physik usw. 119, 121, 122 (1862).

<sup>3)</sup> Junck, ibidem 125, 292 (1864).

<sup>4)</sup> Röntgen, Wiedemanns Ann. d. Physik 3, 321 (1878).

<sup>5)</sup> Volkmann, ibidem 11, 177 (1880).

<sup>6)</sup> Meißner, ibidem 29, 114 (1886).

<sup>7)</sup> Parks, Philos. Mag. [6] 4, 240 (1902).

Wie die vorangehenden Erörterungen über die Beziehungen zwischen Quellung und kapillarer Imbibition, welche letztere ja notwendigerweise mit Adsorptionsvorgängen verknüpft sind, zeigen, so stimmen beiderlei Erscheinungen in vielen Punkten vollkommen überein: Quellungsmaximum entspricht dem Maximum kapillarer Verdichtung<sup>1)</sup>, in beiden Fällen treten Volumkontraktionen und positive Wärmetönungen auf usw. Dennoch unterscheiden sich Quellung und normale Adsorption sehr wesentlich dadurch, daß bei ersterer außer Adsorptionsvorgängen noch Änderungen des Dispersitätsgrades von der geschilderten komplizierten Form auftreten, während die spezifische Oberfläche der Phasen bei typischen zweiphasigen Adsorptionen keinerlei derartige Änderungen durchmacht. Die Quellungserscheinungen sind also beträchtlich komplizierterer Natur als die Adsorptionsvorgänge in Zweiphasensystemen.

---

<sup>1)</sup> Siehe hierzu Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 2, 3, 217 (1905).

---

## Zwanzigstes Kapitel:

### Adsorption.

#### § 80. Allgemeines über Adsorptionserscheinungen.

*a) Definition, Verbreitung und Literatur der Adsorptionserscheinungen.* Es ist schon seit langem (siehe S. 14) bekannt, daß in Dispersoiden sehr verschiedenen Dispersitätsgrades die Gleichmäßigkeit der Verteilung der dispersen Phase dadurch gestört werden kann, daß man etwa einen festen, selbst möglichst dispersen Körper z. B. Kohle in das System hineinbringt. Schüttelt man das Dispersoid mit dieser dritten Phase und wartet einige Zeit, so zeigt sich in der Regel, daß ein Teil der dispersen Phase aus dem Dispersionsmittel verschwunden ist. Man findet ihn an der Oberfläche des hineingebrachten Körpers. Diese und ähnliche Erscheinungen heißen Adsorptionsvorgänge, genauer Adsorptionsvorgänge in Dreiphasensystemen. Denn bereits in § 34 wurden Erscheinungen besprochen, in welchen homogene Phasen speziell Gase und Flüssigkeiten insofern ebenfalls eine lokale Konzentrationsänderung erfuhren, als ihre Dichte durch Berührung mit anderen Oberflächen in diesen Oberflächenschichten vermehrt wurde. Von diesen Vorgängen unterscheiden sich die hier zu besprechenden prinzipiell dadurch, daß sie stets in mindestens dreiphasigen Systemen verlaufen, und daß die beobachteten resp. charakteristischen Änderungen in lokalen Konzentrationsverschiebungen einer dispersen, nicht homogenen Phase bestehen. Wie wir weiter unten sehen werden, führt nicht nur die topographische Betrachtung zur Unterscheidung dieser zwei Arten von Adsorptionserscheinungen, sondern es zeigt sich, daß z. B. der Einfluß der Temperatur auf Sinn



und Umfang der lokalen Konzentrationsänderungen bei den genannten Vorgangsarten verschieden sein kann.<sup>1)</sup>

Die Oberfläche, deren Einführung in ein Dispersoid dessen Konzentration lokal ändert, heißt die adsorbierende Oberfläche oder das Adsorbens. Die disperse Phase, welche einer derartigen Beeinflussung zugänglich ist, heißt das Adsorbendum, ev. auch die adsorbierte Phase. Das Dispersionsmittel, in dem die Adsorptionserscheinungen stattfinden, wird zuweilen in der Literatur auch als „Adsorptionsmedium“ bezeichnet. Dieser letztere Name ist nicht zu verwechseln mit dem Ausdruck „Adsorptionsmittel“, der namentlich in der Technik synonym mit „Adsorbens“ gebraucht wird.

Die Adsorptionserscheinungen gehören zu den am längsten bekannten Erscheinungen (siehe § 3, c) und spielen sowohl in der wissenschaftlich als auch technisch angewandten Kolloidchemie eine große Rolle. Vor allem in der allgemeinen Biologie, der Physiologie, Immunochemie usw. stößt man immer wieder auf diese Erscheinungen und ihre Gesetzmäßigkeiten, wie von J. Bordet, H. Zangger, W. Biltz, J. A. Crow, K. Landsteiner, W. M. Bayliß, H. Freundlich, Wo. Ostwald, Wo. Pauli u. a. gezeigt wurde. Desgleichen ist lange bekannt, daß auch die Bodenkunde und die mit ihr in Zusammenhang stehenden Zweige der Agrikulturchemie usw. Adsorptionsvorgänge der verschiedensten Art zu berücksichtigen haben. Sodann sind diese Erscheinungen von großer Bedeutung für die Technik des Färbens, Beizens und Gerbens, für die Herstellung und Behandlung aller Arten emulsoider Produkte (Mercerisierung von Textilfasern, Herstellung gelatinöser Sprengstoffe, künstlicher Seide usw., Beschwerung natürlicher Textilfasern usw.). In Anbetracht dieser Umstände ist auch die Literatur über

---

<sup>1)</sup> Es wäre von großem Vorteil, wenn die Verschiedenheit dieser zwei Arten von Adsorptionserscheinungen auch in ihrem Namen zum Ausdruck gebracht würde. Die beiden häufig synonym gebrauchten Bezeichnungen: Ab — und Adsorption bieten sich hierfür ohne weiteres an. Indessen erscheint es zweckmäßig, eine bestimmte Zuordnung dieser Namen und Begriffe erst auf Grund gemeinschaftlicher Abmachungen seitens der beteiligten Forscher vorzunehmen.

Adsorptionsvorgänge eine ziemlich umfangreiche und kann hier nicht in vollem Umfang angeführt werden. Man findet die älteren Arbeiten in der zusammenfassenden Darstellung in Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 2, 3, 217ff. (1905). Von den in neuerer Zeit erschienenen Abhandlungen seien genannt die von S. Lagergren<sup>1)</sup>, J. Zawidzki<sup>2)</sup>, W. Biltz<sup>3)</sup> und Mitarbeiter, Cl. Benson<sup>4)</sup>, J. A. Craw<sup>5)</sup>, W. M. Bayliß<sup>6)</sup>, K. Landsteiner<sup>7)</sup> und Mitarbeiter, H. Freundlich<sup>8)</sup> und Mitarbeiter, L. Michaelis<sup>9)</sup> und Mitarbeiter, E. Rohde<sup>10)</sup>, R. Milner<sup>11)</sup>, O. C. M. Davis<sup>12)</sup>, J. Mac

---

<sup>1)</sup> S. Lagergren, *Bit. t. K. Svenska kar. Handl.* 24, 2, Nr. 4 und 5 (1899).

<sup>2)</sup> J. Zawidzki, *Z. f. physik. Chem.* 35, 77 (1900); 42, 612 (1901).

<sup>3)</sup> W. Biltz, *Chem. Ztg.* 27, 947 (1903); *Verh. d. Ges. d. Naturforsch. usw.* 1903, 2, 58; *Ber. d. d. chem. Ges.* 37, 1095, 1766 (1904); *Nachr. d. Ges. Wiss. Göttingen* 1904, 1, 157; *Z. f. physik. Chem.* 48, 615 (1905); *Chem. Ztg.* 29, 325 (1905); *Nachr. d. Ges. Wiss. Göttingen* 1905, 46; *Pharm. Ztg.* 49, 608 (1906); *Mediz.-naturw. Arch.* 1, 267, 345 (1907); mit P. Behre, *Ber. d. d. chem. Ges.* 37, 3138 (1904); 38, 2973 (1905); mit K. Ulescher, *ibidem* 38, 2963 (1905); ferner *Z. f. angew. Chem.* 20, 883 (1907) usw.

<sup>4)</sup> Cl. Benson, *Am. Journ. Physic. Chem.* 7, 522 (1903).

<sup>5)</sup> J. A. Craw, *Proc. Roy. Soc. London* 76B, 179 (1905); *Journ. of Hygiene* 5, 115 (1905).

<sup>6)</sup> W. M. Bayliß, *Arch. des Science biol.* 11, Suppl. 284 (1904); *The Bio-chem. J.* 1, 176 (1906). *Koll.-Zeitschr.* 3, 224 (1908). *The nature of Enzyme-action.* London 1908.

<sup>7)</sup> K. Landsteiner und Mitarbeiter, *Münch. Med. Wochenschr.* 1904, Nr. 27; *Zentralbl. f. Bakteriol.* 39, 83, 712 (1905); 40, 265 (1905); 41, 108 (1906); 42, 562 (1906); *Koll.-Zeitschr.* 3, 221 (1908).

<sup>8)</sup> H. Freundlich, *Z. f. physik. Chem.* 57, 385 (1906); 61, 249 (1907); *Koll.-Zeitschr.* 1, 321 (1907); 3, 212 (1908); mit G. Losev, *Z. f. physik. Chem.* 59, 284 (1907).

<sup>9)</sup> L. Michaelis und Mitarbeiter, *Bioch. Z.* 2, 219 (1900); 3, 109 (1907), 4, 11 (1907); 6, 1 (1907); 7, 488 (1908); 10, 283 (1908), 15, 196 (1908); *Koll.-Zeitschr.* 4, 18 (1909); ferner ganz besonders Korányi-Richter, *Physik. Chem. u. Medizin*, Leipzig 1908, 2, 341 ff.

<sup>10)</sup> E. Rhode, *Drudes Ann. d. Physik* 19, 935 (1906).

<sup>11)</sup> R. Milner, *Phil. Mag.* [6], 13, 96 (1907).

<sup>12)</sup> O. C. M. Davis, *Journ. Chem. Soc. Trans.* 91, 1666 (1907).

Bain<sup>1)</sup>, Lüppo-Cramer<sup>2)</sup>, L. Pelet-Jolivet<sup>3)</sup> und Mitarbeiter, H. Wislicenus<sup>4)</sup>, Wo. Ostwald<sup>5)</sup>, R. O. Herzog und J. Adler<sup>6)</sup>, D. D. und L. L. van Slyke<sup>7)</sup>, W. C. M. Lewis<sup>8)</sup>, T. B. Robertson<sup>9)</sup>, A. Lottermoser<sup>10)</sup>, Wo. Pauli<sup>11)</sup> und vielen anderen<sup>12)</sup>. Speziell in den Zeitschriften für Textilindustrie, Färberei, Gerberei usw. finden sich noch außerordentlich zahlreiche Arbeiten und Erörterungen über Adsorptionserscheinungen.

*b) Systematik der Adsorptionserscheinungen.* Unter Zugrundelegung der Charakterisierung der Adsorptionserscheinungen als lokale Konzentrationsverschiebungen an Oberflächen können wir von vornherein und theoretisch folgende Arten von Adsorptionen unterscheiden.

1. Positive und negative Adsorptionen. Es sind sowohl lokale Konzentrationserhöhungen als auch -erniedrigungen an Oberflächen denkbar.

2. Dispersitätsgrad. Als zweite, besonders wichtige Variable kann der Dispersitätsgrad sowohl des Adsorbens

---

<sup>1)</sup> J. Mac Bain, ibidem 91, 1683 (1907).

<sup>2)</sup> Lüppo-Cramer, Zahlreiche Abhandl. in Koll.-Zeitschr. 1, 2, 3, 4 (1906—1909).

<sup>3)</sup> L. Pelet-Jolivet und Mitarbeiter, Koll.-Zeitschr. 2, 41, 83, 216, 225 (1907); 3, 206 (1908).

<sup>4)</sup> H. Wislicenus, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. I, VIII (1907).

<sup>5)</sup> Wo. Ostwald, Pflügers Arch. f. Physiol. 120, 19 (1907); Koll.-Zeitschr. 2, 108, 138 (1907).

<sup>6)</sup> R. O. Herzog und J. Adler, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. 2, III (1908).

<sup>7)</sup> D. D. van Slyke und L. L. van Slyke, Am. Chem. J. 38, 383 (1907); J. of Biol. Chem. 4, 259 (1908).

<sup>8)</sup> W. C. M. Lewis, Philos. Mag. [6] 15, 499 (1908).

<sup>9)</sup> T. B. Robertson, Journ. of Biol. Chem. 4, 35 (1908); Koll.-Zeitschr. 3, 49 (1908).

<sup>10)</sup> A. Lottermoser, Z. f. physik. Chem. 62, 359 (1908); Koll.-Zeitschr. 3, 31 (1908).

<sup>11)</sup> Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 3, 2 (1908).

<sup>12)</sup> Weitere Arbeiten über Adsorptionserscheinungen finden sich auf den folgenden Seiten zitiert.



(der adsorbierenden Oberfläche) als auch des Adsorbendums (der zu adsorbierenden Phase) bezeichnet werden. Was die möglichen Dispersitätsvariationen des Adsorbens anbetrifft, so pflegt man nur makroheterogene, grob disperse bis höchstens kolloide Phasen als Adsorbentien zu bezeichnen; bei zwei molekulardispersen Phasen z. B. verschwinden die Unterschiede zwischen Adsorbens und Adsorbendum, und der Begriff der Adsorption geht in den der physikalischen und chemischen „Verbindung“ über (siehe hierzu § 82). Auf der anderen Seite besitzt das Adsorbendum umgekehrt meist höhere Dispersitätsgrade, so daß man nicht von grob dispersen oder makroheterogenen Phasen als Adsorbenda spricht. Auch dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der Begriff der Konzentration, damit aber auch der der Adsorption nur bei dispersen Systemen einen Sinn hat resp. nur für derartige Systeme aufgestellt worden ist. Dafür treten kolloide und nicht minder molekular- und iondisperse Phasen besonders häufig als Adsorbenda auf.

3. Formart. Je nach der Formart von Adsorbens und Adsorbendum können ebenfalls verschiedene Erscheinungen auftreten. In Systemen mit flüssigem Dispersionsmittel, wie sie für uns zunächst in Frage kommen, kann die adsorbierende Phase fest, ebenfalls flüssig und gasförmig sein. Das Adsorbendum wird entweder fest oder flüssig sein, da kolloide Gasphasen zurzeit noch fast unbekannt sind. Ist die zu adsorbierende Phase molekular- oder iondispers, so verschwindet der Einfluß der Formart, da der Begriff der Formart ja erst bei Phasen von geringerem Dispersitätsgrade in Erscheinung tritt.

4. Energiequellen der Adsorption. Der Vorgang einer lokalen Konzentrationsänderung in einem Dispersoid kann wie jede andere Erscheinung nur durch Umwandlung irgendeiner Energieart stattfinden. Es ist von vornherein unwahrscheinlich, daß nur eine einzige Energieart z. B. elektrische zu dieser Umwandlung imstande sein sollte. In der Tat hat auch das rein induktive Studium der Adsorptionsvorgänge zwingend zu dem Schluß geführt, daß neben mechanischen Energien auch elektrische, ferner aber auch chemische usw. Energie einer Um-

wandlung in die Energiearten fähig sind, deren Resultat die lokale Konzentrationsverschiebung ist (Näheres siehe § 83). Wir werden demnach mechanische, elektrische, chemische usw. Adsorptionsvorgänge zu unterscheiden haben.

Diese kurze Übersicht der wichtigsten Variablen, welche die allgemeine Form der Adsorptionsvorgänge bestimmen und infolgedessen als systematische Prinzipien angewendet werden können, ergibt mit Deutlichkeit, wie außerordentlich mannigfaltig diese Erscheinungen sein können. Eine kombinatorische Entwicklung der vorhandenen Möglichkeiten ergibt über 100 theoretische Fälle. Auch hier muß darauf hingewiesen werden, daß nur ein relativ kleiner Bruchteil der Möglichkeiten zurzeit experimentell untersucht worden ist. Dieser Tatsache hat auch die praktische Systematik der Adsorptionserscheinungen Rechnung zu tragen.

## § 81. Die Erscheinungen der Adsorption.

*A) Positive Adsorptionen.* Je nach der Formart der in ein disperses System hineingebrachten Phasen haben wir feste, flüssige und gasförmige Adsorbentien. Es sollen zunächst nur die Fälle besprochen werden, in denen die adsorbierenden Phasen nicht bis grob dispers sind.

*a) Feste Adsorbentien.* Naturgemäß ist die Adsorption disperser Phasen an festen Oberflächen um so intensiver, je größer die absolute Oberfläche, wahrscheinlich aber auch je höher der Wert der spezifischen Oberfläche des festen Adsorbens ist. Demzufolge beobachtet man deutliche Adsorptionen meist erst bei Verwendung von dispersen festen Adsorbentien wie an Kohle, Kieselgur, Kaolin, fein verteilten Niederschlägen (z. B. Bariumsulfat), Filtrierpapier, ferner an suspendiertem Mastix (L. Michaelis, l. c.) und an kolloidem Arsentrisulfid (H. Picton und S. E. Linder<sup>1)</sup>, W. R. Whitney und E. J. Ober<sup>2)</sup> usw.). Es werden von festen Phasen adsorbiert sowohl

---

<sup>1)</sup> H. Picton und S. E. Linder, Trans. Chem. Soc. 1895, 64.

<sup>2)</sup> W. R. Whitney und E. J. Ober, Z. f. physik. Chem. 39, 633 (1902).

Kolloide als auch Molekular- und Iondispersoide. Bei der Adsorption von Kolloiden durch feste Phasen scheinen Suspensioide im allgemeinen viel weniger adsorbiert zu werden als Emulsoide. So wird nach H. Freundlich (l. c.) kolloides Arsentrisulfid nur sehr wenig von Kohle adsorbiert, während umgekehrt die außerordentlich leichte Adsorbierbarkeit der Eiweißkörper, der in den Abwässern enthaltenen Emulsoide usw. bekannt ist und zu analytischen und technischen Zwecken angewandt wird<sup>1)</sup>. Desgleichen ist auch die große Adsorbierbarkeit molekulardisperser Phasen durch feste Oberflächen vielfach und eingehend, in letzter Zeit besonders von H. Freundlich (l. c.) studiert worden. Auf die allgemeineren Ergebnisse dieser Untersuchungen wird im nächsten Paragraphen eingegangen werden.

*b) Flüssige Adsorbentien.* Es kommen hier zunächst nur solche flüssige Phasen in Betracht, die nicht oder nur beschränkt im Dispersionsmittel molekulardispers löslich ist, und bei welchen durch ev. molekulardispers gelöste Teile keine radikale Zustandsänderung (Koagulation) der zu adsorbierenden Phase erfolgt. Beispiele solcher Adsorptionen an flüssigen Phasen treten auf bei längerer Berührung insbesondere von Emulsionen mit Chloroform, Benzol, schweren Kohlenwasserstoffen usw. Bei Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche durch Schütteln solcher Systeme kann ebenso wie bei festen Adsorbentien eine praktisch vollständige Entfernung der kolloiden Phase bewerkstelligt werden. Eine gewisse Komplikation erlangen diese (wie viele andere) Adsorptionsvorgänge dadurch, daß infolge der Konzentrationserhöhung an den betr. Oberflächen sekundäre Zustandsänderungen, nämlich Dispersitätsverringerungen (Koagulationen) eintreten (siehe hierüber ausführlicher § 83, h). Es bilden sich dann häufig Häutchen, Fäden, Gerinnsel usw. Im großen werden solche Adsorptionen mit sekundären Koagulationen ausgeführt beim Entfernen der Abwasserkolloide durch Schütteln der Abwässer mit schweren

---

<sup>1)</sup> Über die Adsorption der Bodenkolloide vgl. die zusammenfassende Darstellung von P. Ehrenberg, Koll.-Zeitschr. 3, 193 (1908).



Kohlenwasserstoffen (K. Winkelblech<sup>1)</sup>). W. Ramsden<sup>2)</sup> und K. Winkelblech haben auch gezeigt, daß diese Methode analytisch verwandt werden kann, insofern als sich außerordentlich geringe Spuren speziell von emulsoiden Eiweißkörpern auf diese Weise feststellen lassen. (Vgl. auch die Arbeit von W. C. M. Lewis (l. c.) über die Adsorption von Gallensalzen an emulgierten schweren Kohlenwasserstoffen.) Über die Adsorption von molekular- und iondispersen Phasen an flüssigen grob dispersen Oberflächen ist zurzeit nichts Näheres bekannt.

*c) Gasförmige Adsorbentien.* Ebenfalls sehr häufig finden Adsorptionen von Emulsoiden an gasförmigen Oberflächen statt. Meist sind auch diese Konzentrationserhöhungen bei längerer Versuchsdauer gefolgt von Koagulationen, und es entstehen die schon lange bekannten, vielfach studierten Häutchen z. B. der Eiweißlösungen, aber auch molekular gelöster Stoffe wie Saponin, Digitalin, Chinin, Kupriazetat, mit einem suspendierten Überschuß versehene Lösungen von Pikrin — und Salizylsäure usw. (W. Ramsden l. c.)<sup>3)</sup>. Auch Suspensioide, wie kolloider Schwefel, ja auch grobe Suspensionen von Kohle, Schwefel, Gummigutt, Karmin usw. werden, wie aus verschiedenen Kennzeichen (Bildung fester Oberflächenaggregate, Erhöhung der Beständigkeit von Blasen usw.) hervorgeht, an gasförmigen Phasen adsorbiert. Auch bei Platinhydrosol, Arsentrisulfidsol usw. sollen nach J. Stark<sup>4)</sup> analoge Vorgänge auftreten. (Vgl. ferner die zitierte Arbeit von E. Rohde über die Adsorption von Farbstoffen an gasförmigen Oberflächen, desgl. H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. 3, 218 (1908); J. Zawidzki (l. c.), Cl. Benson (l. c.), R. Milner (l. c.) usw.)

---

<sup>1)</sup> K. Winkelblech, Z. f. angew. Chem. 19, 1953 (1906).

<sup>2)</sup> W. Ramsden, Dubois Reymonds Arch. f. An. u. Physiol. 1894, 517; Proc. Roy. Soc. 72, 156 (1903); Z. f. physik. Chem. 47, 336 (1904).

<sup>3)</sup> Über Häutchenbildung von Peptonlösungen usw. siehe die neuere Arbeit von M. V. Metcalf, Z. f. physik. Chem. 52, 1 (1905), in der auch eine erschöpfende Zusammenstellung der älteren Literatur über diesen Gegenstand enthalten ist.

<sup>4)</sup> J. Stark, Wiedem. Ann. d. Physik 68, 117 (1899).

*A) Gegenseitige Adsorptionen disperser Systeme; Adsorptionsverbindungen.*

1. Allgemeines. Schon auf S. 394 wurde darauf hingewiesen, daß Adsorptionsvorgänge ganz besondere Eigentümlichkeiten annehmen, falls sowohl Adsorbens als auch Adsorbendum disperse Beschaffenheit haben. Es verschwinden namentlich bei höheren Dispersitätsgraden die Unterschiede zwischen der Funktion der einzelnen Phasen, und zwar um so mehr, je ähnlicher die Werte ihrer spezifischen Oberfläche einander sind. Sind beide Phasen gleich dispers, so kann offenbar eine lokale Konzentrationsänderung nicht mehr eintreten. Vielmehr müssen dieselben Faktoren, die beim Vorhandensein einer grob dispersen oder makroheterogenen adsorbierenden Phase zu typischen Adsorptionsvorgängen führen, in dem hier betrachteten Fall Anlaß zu einer Gruppierung der dispersen Teilchen geben, die vollkommen symmetrisch und gleichmäßig innerhalb des vorhandenen Dispersionsmittels erfolgt. Es können sich höchstens eine wechselnde Zahl von Teilchen der einen Phase um ein Teilchen der andern scharen, und entsprechend dieser geometrischen Anordnung könnte man die zentral gelegenen, in der Minderheit befindlichen Teilchen als Adsorbentien gegenüber den andern an ihrer Oberfläche konzentrierten resp. adsorbierten Teilchen bezeichnen. Wie man sieht, ergibt diese von jeder theoretischen Voraussetzung über die „Natur“ der bei den Adsorptionsvorgängen auftretenden „Kräfte“ unabhängige Erörterung der allgemeinen oder topographischen Formen, welche die Adsorptionserscheinungen beim Vorhandensein zweier disperser Phasen annehmen müssen, Schlüsse, die eine ganz außerordentliche Ähnlichkeit mit den Vorstellungen besitzen, die wir uns über das Zustandekommen von „chemischen Verbindungen“ machen. Speziell auf molekular- und iondispersem Gebiete sind wir gewöhnt, das Auftreten von „additiven“ chemischen Reaktionen als die „Vereinigung“ von Molekülen und Ionen aufzufassen, bei der genau wie bei den Adsorptionserscheinungen die beiden Phasen selbst ihre typischen Eigenschaften zunächst beibehalten. Genau wie bei den Adsorptionserscheinun-

gen kann auch eine wechselnde Zahl von Molekülen usw. zu chemischen Verbindungen zusammentreten. Indessen müssen zwischen „Adsorptionsverbindungen“ und chemischen Additionen offenbar auch Unterschiede bestehen, da andernfalls eine Unterscheidung zwischen beiderlei Erscheinungen nicht möglich wäre. Diese wichtigen Verschiedenheiten liegen in dem Umstande, daß sich bei der Isolierung zweier chemisch verbundener Phasen durch Ausfällung Kristallisation, Destillation usw. stets ergeben hat, daß die ursprünglich getrennten Bestandteile in der chemischen Verbindung in einem durch ganze Zahlen ausdrückbaren Massenverhältnis, dem sogenannten stöchiometrischen Verhältnis, zueinander stehen, während sich bei den Adsorptionsverbindungen keinerlei quantitative Resultate von der beschriebenen Art ergeben haben. Anders ausgedrückt ändern chemische Verbindungen ihre Zusammensetzung nur sprungweise, Adsorptionsverbindungen die ihrige stetig<sup>1)</sup>. Vielleicht am deutlichsten werden die Beziehungen

---

<sup>1)</sup> Die Vertreter der sog. „rein chemischen“ Theorie der Adsorptionserscheinungen (z. B. T. B. Robertson, Koll.-Zeitschr. 3, 49 (1908) pflegen darauf hinzuweisen, daß auch bei chemischen Reaktionen von in Lösung befindlichen, dissoziierten usw. Stoffen entsprechend der Konzentration der Reaktionskomponenten variable Mengen des Reaktionsproduktes gebildet werden, so daß das ganze System seine Zusammensetzung in stetiger Weise ändern kann. Diese Forscher meinen, daß diese Tatsache in offenem Widerspruch zu der oben (im Text) gegebenen Unterscheidung steht, da somit die stetige Zusammensetzung sowohl den chemischen als auch den Adsorptionsverbindungen zukommen kann. Obgleich angesichts der von diesen Forschern angenommenen „Gleichartigkeit“ von beiderlei Erscheinungen offenbar kein Grund zur Bevorzugung der „chemischen“ oder der „physikalischen“ Auffassung vorliegt, halten sie eine begriffliche Unterordnung der Adsorptionsvorgänge unter die chemischen Reaktionen für zweckmäßiger. — Hierauf ist zu sagen, daß diese Forscher anscheinend nicht beachten, daß der Begriff der stöchiometrischen Verhältnisse ausschließlich an isolierten und weitgehendst gereinigten Verbindungen abgeleitet worden ist und abgeleitet werden konnte, und daß demgemäß nur die isolierten chemischen und Adsorptionsverbindungen miteinander verglichen werden können. Es liegt dieser Ansicht also die ganz elementare Verwechslung zwischen einem ganzen chemischen Reaktionssystem,



zwischen chemischen und Adsorptionsverbindungen veranschaulicht durch die Untersuchungen von J. M. van Bemmelen über die Wässerung anorganischer Gele (siehe § 77, b). Neben typischen Adsorptionsverbindungen, deren Zusammensetzung stetig variiert entsprechend dem Dampfdruck der Umgebung, treten bei gewissen Massenverhältnissen plötzlich Verbindungen auf, deren Zusammensetzung innerhalb eines von Fall zu Fall verschieden großen Dampfdruckgebietes völlig konstant ist. Diese stabilen Verbindungen erweisen sich nun als nach ganzzahligen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt und entsprechen bekannten chemischen Hydraten, wie sie in kristallisiertem Zustande als Mineralien auftreten usw.

2. Spezielles über Adsorptionsverbindungen. Betrachten wir zuerst die Fälle, in denen Adsorbens und Adsorbendum verschiedene Dispersitätswerte besitzen, so haben wir die Tatsachen der Molekül- und Ionenadsorption durch kolloide Phasen.

α) *Kolloide und Molekular- und Iondispersoide*. Daß Suspensioide imstande sind, speziell Ionen zu adsorbieren, geht aus den experimentellen Untersuchungen von R. Warrington<sup>1)</sup>, H. Picton und S. E. Linder (l. c.), J. M. van Bemmelen (l. c.), W. Biltz (l. c.), W. R. Whitney und E. J. Ober (l. c.), J. Billitzer<sup>2)</sup> u. a. hervor. So adsorbiert z. B. Arsentrisulfidhydrosol bei seiner Koagulation durch Salze die Kationen derselben. (Vgl. hierzu H. Freundlich<sup>3)</sup>.) Man kann von vornherein erwarten, daß grob disperse Systeme, die zur Adsorption molekulardisperser Systeme befähigt sind, bei Erteilung eines höheren z. B. kolloiden Dispersitätsgrades erst

---

d. h. einer räumlichen Vereinigung miteinander reaktionsfähiger Stoffe, und den Resultaten derartiger Systeme, den einzelnen Reaktionsprodukten oder chemischen Verbindungen, die für ihre Analyse so weit als möglich einer chemischen Änderung entzogen werden, zugrunde.

<sup>1)</sup> R. Warrington, J. f. prakt. Chem. 104, 316 (1868).

<sup>2)</sup> J. Billitzer, Ber. d. Wien. k. k. d. Wiss. 113, 1159 (1904).

<sup>3)</sup> H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. 1, 321 (1907).

recht imstande sein werden, Adsorptionswirkungen auszuüben. Immerhin sind die Versuche über Molekül- und Ionenadsorption von Suspensoiden noch relativ spärlich, und es wäre von größtem Interesse z. B. die adsorbierenden Wirkungen gewöhnlicher grob disperser Blutkohle zu vergleichen mit den Effekten, die man mit fein dispersem bis kolloidem, nach den Methoden von The Svedberg<sup>1)</sup>, R. Goldschmidt und St. de Tarczyński<sup>2)</sup> oder W. Spring<sup>3)</sup> gewonnenem Kohlenstoff erhält.

Weit eingehender sind die Molekül- und Ionenadsorptionen der Emulsoide durch A. Famintzin<sup>4)</sup>, J. M. van Bemmelen (l. c.), W. Biltz (l. c.) u. a. untersucht worden. Es hat sich dabei eine außerordentliche Verbreitung dieser Adsorptionswirkungen von Emulsoiden herausgestellt, so daß anscheinend ganz allgemein beim Zusammenbringen von emulsoiden mit molekular- und iondispersen Phasen Konzentrationserhöhungen der letzteren in den erstgenannten stattfinden. Nicht nur fast alle anorganischen Emulsoide wie Silikate, Oxyde und Hydroxyde, die anorganischen emulsoiden Hydrogele des Mineralreiches und des Bodens<sup>5)</sup> zeigen Adsorptionserscheinungen in bezug auf molekular- und iondispers gelöste Stoffe, sondern ganz besonders scheinen derartige Adsorptionsverbindungen unter den organischen Emulsoiden, den Eiweißkörpern, verbreitet zu sein. In der Tat können z. B. die „lockeren“ Ionen-eiweißverbindungen, deren Existenz insbesondere im lebenden Organismus gleichzeitig von J. Loeb und Wo. Pauli aus verschiedenen theoretischen Gründen postuliert wurde, nicht nur als derartige Adsorptionsverbindungen aufgefaßt werden, vielmehr zeigen die Untersuchungen von W. M. Bayliß (l. c.),

---

<sup>1)</sup> The Svedberg, Nova Act. R. Soc. Scient. Upsaliens. Ser. IV, 2, Nr. 1 (1907).

<sup>2)</sup> R. Goldschmidt und St. de Tarczyński, Koll.-Zeitschr. 2, 180 (1907).

<sup>3)</sup> W. Spring, Koll.-Zeitschr. 4, 161 (1909).

<sup>4)</sup> Famintzin, Bull. At. Pétersburg 29, 214 (1884).

<sup>5)</sup> Siehe hierzu F. Cornu, Koll.-Zeitschr. 4, 15, 89, 187 usw. (1909); P. Ehrenberg, ibidem 3, 193 (1908) usw.



A. Mayer<sup>1)</sup>, Wo. Ostwald (l. c.), Wo Pauli (l. c.) u. a. mit zwingender Deutlichkeit, daß das experimentelle Verhalten dieser Verbindungen zurzeit, auf Grund des oben gezogenen Schlusses bei weitem am besten verständlich wird. Denn die auf „rein“ chemischen Vorstellungen beruhenden Interpretationen z. B. T. B. Robertsons (l. c.) enthalten zunächst eine viel größere Anzahl zurzeit unbeweisbarer theoretischer Annahmen über die Konstitution dieser Ionenverbindungen als die „Adsorptionstheorie“ derselben, da ja weder Molekulargewicht, noch Konzentrationsfunktion, Variation des Dispersitätsgrades, Dissoziation usw. der Eiweißkörper so bekannt resp. überhaupt so weit bestimmbar sind, daß eine „rein“ chemische Behandlung zurzeit mehr als ein spekulatives Interesse besitzt. Die der „Adsorptionstheorie“ zugrunde liegenden Vorstellungen dagegen stützen sich nur auf zwei experimentell weitgehend gestützte Annahmen: die Heterogenität der Eiweißlösungen und die Adsorptionsfähigkeit emulsoider Systeme. Außer dieser unvergleichlich größeren Einfachheit und Sicherheit der Adsorptionstheorie leistet sie aber beträchtlich mehr als die „rein“ chemische Auffassung, da es, wie weiter unten gezeigt werden wird, mit ihrer Hilfe möglich ist, den Gang der Erscheinungen in vielen Fällen rechnerisch darzustellen, was mit Hilfe der „rein“ chemischen Auffassung aus Mangel an eindeutigen Molekulargewichtsbestimmungen usw. wenigstens zurzeit nicht möglich ist.

Als Beispiele für die Adsorption molekular- und iondisperser Phasen durch anorganische Emulsoide seien die konzentrierenden Wirkungen von Kieselsäure auf Kalium- und Natriumchloride, -nitrate und -sulfate, Alkalien, Mineralsäuren usw. (J. M. van Bemmelen), die Adsorption von Jod durch Lanthanoxydhydrat, von arseniger Säure durch Eisenoxydhydrat (W. Biltz), die Adsorption von Säuren durch sog. „basische“ Zirkoniumsalze, Eisenchloride, Chromoxychloride usw. (A. Mül-

---

<sup>1)</sup> A. Mayer und Mitarbeiter, Compt. rend. d. C. Soc. d. Biologie 60, 542 (1906); 61, 353, 397, 437, 534 (1906); 62, 46, 521, 317, 398, 773 (1907); Referate in Koll.-Zeitschr. 2, 149ff.; 3, 40, 96ff. (1907).



ler<sup>1)</sup>) genannt. Insbesondere hat sich herausgestellt, daß eine große Anzahl anorganischer Mineralien und Präparate, die infolge ihrer variablen Zusammensetzung früher als Gemische verschiedener stöchiometrischer Verbindungen angesehen wurden, in Wirklichkeit Adsorptionsverbindungen mit den charakteristischen Eigentümlichkeiten dieser sind (siehe hierzu S. 398 und § 77, b).

Neben den schon erwähnten „Ioneneiweißverbindungen“ sind als Beispiele für die Adsorptionen von molekular- und iondispersen Phasen durch Emulsoide besonders die technischen Färbeprozesse der verschiedenartigsten Fasern (Wolle, Seide, Baumwolle, Leder usw.) zu nennen. Wie mehrfach, in neuerer Zeit besonders von P. D. Zacharias<sup>2)</sup>, H. Fischer<sup>3)</sup>, E. Justin-Müller<sup>4)</sup> u. a. hervorgehoben wurde, sind alle diese Stoffe quellbar resp. werden durch Merzerisieren usw. in einen gequollenen Zustand versetzt und in diesem gefärbt. Wie aber die quantitativen Versuche von G. von Georgevics<sup>5)</sup>, J. R. Appleyard und J. Walker<sup>6)</sup>, W. Biltz (l. c.), H. Freundlich und G. Losev (l. c.), L. Pelet-Jolivet (l. c.) usw. zeigen, erfolgt die Farbstoffaufnahme in einer sehr großen Zahl von Fällen<sup>7)</sup> genau wie z. B. die Farbstoffaufnahme durch Kohle, Kaolin, Kieselgur usw. Ähn-

---

<sup>1)</sup> A. Müller, Z. f. anorg. Chem. 52, 321 (1907).

<sup>2)</sup> P. D. Zacharias, Färber-Ztg. 12, 149 (1901); Z. f. physik. Chem. 39, 468 (1902); Chem. Ztg. 26, 289, 529 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. 38, 816 (1905); Die Theorie der Färbvorgänge. Berlin 1908 usw.

<sup>3)</sup> H. Fischer, Z. f. physik. Chem. 63, 840 (1908).

<sup>4)</sup> E. Justin-Müller, Koll.-Zeitschr. 4, 64 (1909).

<sup>5)</sup> G. von Georgevics, Österr. Monatshefte f. Chem. 15, 705 (1894); 16, 345 (1895); Chem. Ztg. 26, 129 (1902) usw.

<sup>6)</sup> J. R. Appleyard und J. Walker, Journ. Chem. Soc. 69, 1334 (1896).

<sup>7)</sup> Es ist selbstverständlich, daß nicht sämtliche der so außerordentlich mannigfaltigen Färbeprozesse als Adsorptionsvorgänge aufgefaßt werden können; siehe hierzu besonders C. G. Schwalbe, Neuere Färbetheorien, Stuttgart 1906.

liches gilt für viele Gerbprozesse<sup>1)</sup>, für die in der photographischen Technik verwandten Gemische von Gelatine mit molekulardispersen Zusätzen<sup>2)</sup> usw.

β) *Gegenseitige Adsorptionen von Kolloiden*. Schließlich können auch Kolloide sich gegenseitig adsorbieren. In der Regel beobachtet man solche Vorgänge dann, wenn entweder eine oder alle beide kolloiden Phasen emulsoiden Charakter haben. Fälle von gegenseitiger Adsorption zweier suspensoider Phasen sind theoretisch natürlich auch möglich, doch scheinen experimentelle Fälle zurzeit noch nicht näher untersucht worden zu sein. Von gegenseitigen Adsorptionsverbindungen zwischen Suspensoiden und Emulsoiden sind vor allen zu nennen der Cassiussche Goldpurpur und seine Analoga mit anderen Metallhydrosolen (Goldhydrosol + Zinnsäurehydrosol, W. Zsigmondy<sup>3)</sup>; Goldhydrosol + Aluminiumhydroxydhydrosol, M. Müller<sup>4)</sup> Goldhydrosol + Zirkoniumhydroxydhydrosol, W. Biltz<sup>5)</sup>; Silberhydrosol + Aluminiumhydroxydhydrosol, W. Biltz<sup>6)</sup>; Silberhydrosol + Zinnsäurehydrosol, A. Lottermoser<sup>7)</sup> usw.). Ferner finden sich unter den im vorigen Abschnitt besprochenen Färbe- und Gerbprozessen eine große Zahl hierhergehöriger Beispiele, da viele Färbe- und Gerbmaterien in kolloidem Zustand verwandt werden. Auch die Wirkungen der „Schutzkolloide“ (siehe § 59, c) können möglicherweise dadurch zustande kommen, daß die emulsoide Phase an der suspensoiden konzentriert, d. h. von ihr adsorbiert wird (siehe die Erörterungen auf S. 277).

---

<sup>1)</sup> Siehe besonders die Arbeiten von E. Stiasny: Koll.-Zeitschr. 2, 257 (1908), daselbst auch ältere Literatur; ferner R. O. Herzog und J. Adler, ibidem 2, Suppl. 2, 3 (1908).

<sup>2)</sup> Siehe insbesondere die Arbeiten von Lüppe-Cramer, Koll.-Zeitschr. 1, 165, 206, 227, 353 (1906/07); 2, 103, 135, 171, 325, 360 (1907/08); 3, 33, 135, 170 (1908); 4, 21, 92 usw. (1909).

<sup>3)</sup> R. Zsigmondy, Liebigs Ann. d. Chem. 301, 29 (1898); Z. Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905, 36, 115, 164 usw.

<sup>4)</sup> M. Müller, J. f. prakt. Chem. (2) 30, 252 (1884).

<sup>5)</sup> <sup>6)</sup> W. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1102 (1904); 38, 2963 (1905).

<sup>7)</sup> A. Lottermoser, Anorgan. Kolloide. Stuttgart 1902, 53.

Besonders typische Beispiele von gegenseitigen Adsorptionen emulsoider Phasen finden sich nach den Untersuchungen besonders von A. Mayer (l. c.) und seinen Mitarbeitern wiederum bei Eiweißkörpern, die unter sich und mit anderen Kolloiden (Lipoiden, anorganischen Kolloiden, kolloiden Farbstoffen<sup>1)</sup> usw.) Adsorptionsverbindungen oder, nach der Terminologie A. Mayers: Kolloidkomplexe eingehen. Es konnte z. B. gezeigt werden, daß die natürlichen Jecorine, Lezithalbumine, Nucleoalbumine usw. künstlich aus ihren kolloiden Bestandteilen zusammengesetzt werden konnten, und daß viele der erhaltenen Produkte sich in keiner Weise von den natürlichen, direkt dem Organismus entnommenen Stoffen unterscheiden. Sodann sei kurz darauf hingewiesen, daß ganz entsprechend der von A. Mayer usw. gefundenen außerordentlichen Häufigkeit derartiger organischer Kolloidkomplexe auch die Verbindungen, welche Toxine und Antitoxine miteinander eingehen, als gegenseitige Kolloidadsorptionen aufgefaßt werden können. Und zwar besteht nicht nur eine qualitative, sondern, was anscheinend noch viel wichtiger ist, in vielen Fällen auch eine quantitative Übereinstimmung zwischen dem Verhalten dieser interessanten Kolloide und den Forderungen der Auffassung, daß es sich hier um Adsorptionsvorgänge handelt.<sup>2) 3)</sup>

Schließlich sei noch erwähnt, daß von V. Henri, H. Iscovesco und A. Mayer<sup>3)</sup> in allgemeiner Form die Entstehungsbedingungen und speziell die Stabilitätsverhältnisse derartiger Kolloidkomplexe erörtert worden sind. Die genannten Autoren

---

<sup>1)</sup> Siehe hierzu die Versuche von M. Heidenhain, Pflügers Arch. f. Physiol. 90, 115 (1902), die von dem Verf. allerdings mehr im „chemischen“ Sinne gedeutet werden.

<sup>2)</sup> Über die Adsorptionstheorie der Toxin-Antitoxinreaktionen siehe die zusammenfassenden Darstellungen in R. Höber, Physik. Chem. der Zelle usw. 2. Aufl. Leipzig 1906, 224, 237; W. Biltz, Med.-naturw. Arch. 1, 345 (1907); L. Michaelis in Korányi-Richter, Physik. Chem. u. Medizin 2, 341ff. (1908); H. Zangger, Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich, 408 (1908); Z. f. Immunitätsforsch. 1, 193 (1915).

<sup>3)</sup> Über die Art dieser quantitativen Übereinstimmung siehe S. 415.



weisen u. a. auch auf die anscheinende Schwierigkeit hin, das Vorhandensein von Kolloidkomplexen für den Fall nachzuweisen, daß die Adsorption nach Art einer inneren Zustandsänderung, d. h. ohne Niederschlagsbildung, verläuft. Indessen bestehen experimentelle Methoden, die auch für diese Fälle herbeigezogen werden können. So kann auf optischem Wege zuweilen direkt eine Vereinigung der dispersen Phasen resp. eine Verminderung der Teilchenzahl beobachtet werden (siehe S. 160), oder aber man fällt die Komplexe durch Alkohol, Neutralsalze (A. Mayer) usw.

### *B. Negative Adsorption.*

Lokale Konzentrationsänderungen, bei denen die Konzentration der dispersen Phase in der Grenzschicht kleiner ist als im übrigen System, sind zurzeit nur spärlich beschrieben worden. Interessanterweise beziehen sich die bekannten Beispiele sowohl auf Wirkungen fester Phasen als auch auf diejenigen quellbarer (emulsoider) Adsorbentien. Von S. Lagergren<sup>1)</sup> ist gefunden worden, daß bei Berührung von gelösten Chloriden mit Kohle, Kaolin, Glaspulver usw. negative Adsorptionen auftreten.<sup>2)</sup> Andererseits haben R. O. Herzog und J. Adler<sup>3)</sup> gezeigt, daß Hautpulver, welches in Wasser schwach quellbar ist, aus Zucker- und Eiweißlösungen mehr Wasser als die genannten Stoffe aufnimmt, so daß die übrig bleibende Lösung am Schluß des Versuches konzentrierter als zu Anfang desselben ist. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß man

---

<sup>1)</sup> S. Lagergren, Bibl. f. k. Svensk. Handl. 24, 2, Nr. 4 (1899).

<sup>2)</sup> Es darf nicht verschwiegen werden, daß die Lagergrenschen Versuche anscheinend im Widerspruch stehen zu den Untersuchungen von G. Quincke (Wiedem. Ann. der Physik 2, 172 (1877)), Gerstmann (Tagebl. d. 59. Vers. d. Naturf. usw. 409, 1886), Thoulet (Compt. rend. 99, 1072, 1884; 100, 1002, 1885), welche bei Verwendung derselben Adsorbentien positive Adsorption von Chloriden beobachteten. Vielleicht handelt es sich hier wie z. B. bei den Quellungserscheinungen (siehe S. 367) um komplizierte Konzentrationseinflüsse.

<sup>3)</sup> R. O. Herzog und J. Adler, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. II, 3 (1908).

bekanntlich nahe gesättigte Salzlösungen (z. B. Glaubersalz) dadurch zum Auskristallisieren bewegen kann, daß man in sie ein Stück Schweinsblase, Gelatine usw. hineinbringt, ein Verhalten, das auf der wenigstens anfangs voneinander unabhängigen Flüssigkeits- und Salzaufnahme bei der Quellung beruht (siehe S. 368).

Es wäre von großem theoretischem Interesse, das Versuchsmaterial über negative Adsorption zu vermehren. Auf Grund der Lagergrenschen Versuche sollte man z. B. erwarten, daß auch in Lösungen von Nitraten, Chloraten, Jodiden, Bromiden usw. negative Adsorption eintritt.

### *C. Kapillaradsorptionen.*

Besonders interessante Adsorptionserscheinungen finden statt, wenn man ein Dispersoid in einem sog. „Kapillarmedium“ (Filtrierpapier, Gewebe und Faserstoffe aller Art, Holz, Sand und andere Bodenarten usw.) entsprechend dem Gesetze positiver Oberflächenspannungen sich selbsttätig bewegen, speziell aufsteigen läßt. Von Schönbein<sup>1)</sup> wurde hierbei gefunden, daß in vielen Fällen die disperse Phase eine wesentlich kleinere kapillare Bewegungsfähigkeit besaß als das Dispersionsmittel, so daß z. B. bei einem mit seinem unteren Ende in Kalilauge gehängten Filtrierpapierstreifen das Kali nur  $\frac{9}{10}$  des Weges hinaufstieg, den das reine Wasser zurückgelegt hatte. Von Wilh. Ostwald<sup>2)</sup> ist diese Trennung von disperser Phase und Dispersitätsmittel auf die Adsorption der ersteren zurückgeführt worden. Man hat sich vorzustellen, daß bei einer bestimmten Flächengröße (Menge) des Adsorbens aller adsorbierbarer Stoff der Lösung entzogen worden ist, so daß derselbe die kapillare Wanderung des Dispersionsmittels nicht mehr mitmachen kann. Zuweilen kommt es auch vor, daß ein gelöster Stoff zunächst mit dem Dispersitätsmittel zusammen wandert, in einer bestimmten Höhe oder auch am Rande des

---

<sup>1)</sup> Schönbein, Verh. d. naturf. Ges. Basel 1861, 3, 249 (1861); 4, 1 (1864); Poggendorfs Ann. d. Physik 114, 275 (1861).

<sup>2)</sup> Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 1, 1095.



benetzten Kapillarmediums aber sich zu einer scharfen Zone konzentriert, der Art, daß weder unterhalb noch oberhalb sich eine Spur desselben nachweisen läßt. (Man denke z. B. an die „Ränder“, welche Aquarellfarben auf Papier hinterlassen.) Dies Verhalten kann anscheinend nur durch die Annahme von Richtungsbewegungen während des Adsorptionsvorganges erklärt werden (siehe § 83, g).

In der Folge sind diese Kapillaradsorptionen besonders durch F. Goppelsroeder<sup>1)</sup> in einer langen Reihe außerordentlich eingehender und sorgfältiger Arbeiten näher untersucht worden. Vielleicht als wichtigstes Resultat dieser mühevollen Untersuchungen kann die Ausarbeitung einer Anzahl ungewöhnlich empfindlicher analytischer Methoden zur Isolierung und Erkennung minimaler Stoffmengen aus Gemischen usw., zur Charakterisierung von Harn, Milch, Weinen, Fruchtsäften usw., aber auch von flüssigen organischen Verbindungen<sup>2)</sup> usw. bezeichnet werden. Da verschiedene Stoffe sehr verschieden stark adsorbiert werden (siehe § 82, g), so wandern sie auch sehr verschiedene Strecken, ehe sie vollständig aus dem Dis-

---

<sup>1)</sup> F. Goppelsroeder, Verh. d. naturf. Ges. Basel 3, 268 (1861); Bull. Soc. Industr. Mulhouse 32, 1862; Progr. d. Baseler Gewerbeschule 1872; Z. f. österreichische Wollen- und Leinenindustrie 1884 und 1885; Über Kapillaranalyse usw. (Mitt. a. d. k. k. Techn. Gewerbemuseum Wien, N. F. 2, Heft 3 und 4 (1888); 3, Heft 1—4 (1889) mit Beilagen, Tabellen usw.); Kapillaranalyse (Verh. d. naturf. Ges. Basel 14, 1901, 545 Seiten, 58 lithograph. Tafeln usw.); Studien üb. d. Anwend. d. Kapillaranalyse (ibid. 17, 1904, 198 Seiten, 130 lithograph. Tafeln, 21 Lichtdruckbildern usw.); Anregung z. Studium d. a. Kapillaritäts- und Adsorptionserschein. beruhende Kapillaranalyse. Basel 1906, 239 Seiten; Neue Kapillar- und kapillaranalyt. Unters. (Verh. d. naturf. Ges. Basel, 19, Heft 2, 1907, 81 Seiten, 52 Tafeln usw.); Koll.-Zeitschr. 4, 23, 94, 191 usw. (1909); die letzteren Abh. stellen eine zusammenfassende Übersicht der wichtigsten Resultate von G.s Arbeiten dar.

<sup>2)</sup> Nach den Berechnungen von Wo. Ostwald (Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. II, 20, 1908) zeigen die Geschwindigkeitskonstanten des kapillaren Aufstiegs interessante stöchiometrische Regelmäßigkeiten, so daß die Kapillaranalyse auch einer Anwendung zur Konstitutionsbestimmung usw. fähig zu sein scheint.



pensionsmittel entfernt werden. Durch Zerschneiden z. B. der Filtrierpapierstreifen in einzelnen Zonen entsprechende Stücke, Ausziehen der adsorbierten Stoffe und durch wiederholtes „Kappillarisieren“ kann man aus einem Gemisch von Dutzenden verschiedener Stoffe jeden einzelnen fast vollkommen isolieren und dann auf chemische, spektralanalytische usw. Weise identifizieren. Vor allem aber ist die Empfindlichkeit dieser Methoden ganz enorm groß, da anscheinend auch die letzten Spuren der dispersen Phase gesammelt und auf einer relativ kleinen Fläche konzentriert, d. h. adsorbiert werden. So konnte Goppelsroeder das Vorhandensein von 0,00000001 Milligrammen Methylenblau in 1 ccm Wasser mittels Baumwollzeug und Pergamentpapier nachweisen, eine Menge, welche den spektralanalytisch nachweisbaren Spuren von Stoffen gleichkommt und sie in manchen Fällen übertrifft.

## § 82. Die allgemeineren Ergebnisse der Adsorptionserscheinungen.

*a) Allgemeine quantitative Charakteristik der Adsorptionserscheinungen.* Quantitative Untersuchungen über Adsorptionserscheinungen in Dreiphasensystemen sind zuerst von Wilh. Ostwald<sup>1)</sup> angestellt worden. Da diese ersten Versuche schon eine ganze Zahl fundamentaler Resultate ergaben, die durch die späteren quantitativen Arbeiten anderer Forscher zum Teil nur bestätigt und erweitert wurden, so seien einige Sätze aus der Ostwaldschen Darstellung wörtlich zitiert: „Wenn man eine verdünnte Lösung, z. B. von Salzsäure, einige Zeit mit reiner Knochenkohle digeriert, so stellt sich langsam ein Gleichgewichtszustand zwischen der Kohle und der Lösung her, welcher sich nicht ändert, wenn man von der Lösung oder von der Kohle beliebige Mengen entfernt; derselbe ist also nur von dem Verhältnisse des Gehaltes der Lösung zum Gehalte der Kohle bedingt, wenn man unter letzterem das

---

<sup>1)</sup> Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. Leipzig 1890, 1096.

Verhältnis zwischen der Kohle und der adsorbierten Substanz versteht. Auf Zusatz von Wasser läßt die Kohle sofort einen Teil der adsorbierten Substanz entweichen, und es stellt sich ein neues, unveränderliches Gleichgewicht in wenigen Minuten her. Es gelingt leicht, eine gegebene Menge Kohle so gleichförmig zu erhalten, daß die Versuche auf Bruchteile von Prozenten stimmen.“ Weiterhin ergab sich, daß die Menge des adsorbierten Stoffes von seiner anfänglichen Konzentration im Adsorptionsmedium derart abhängig war, daß in verdünnten Lösungen relativ viel, in konzentrierteren dagegen relativ wenig adsorbiert wurde, daß m. a. W. die Kurve, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Mengen von den Anfangskonzentrationen der Lösung veranschaulicht, eine in erster Annäherung hyperbolische und zur Konzentrationsachse konkave Gestalt besaß. Die Krümmung dieser Kurven war je nach der „Natur“ des adsorbierten Stoffes sehr verschieden. „Eine Beziehung zwischen den unter sonst gleichen Umständen adsorbierten Mengen verschiedener Stoffe zu anderen Eigenschaften derselben hat sich dabei nicht entdecken lassen. Doch ist die Möglichkeit, die Erscheinungen in quantitative Gesetze zu fassen, durch die Konstanz der Versuchsergebnisse unzweifelhaft festgestellt.“

*b) Adsorptionsgleichgewicht.* Das erste Resultat dieser in konzentriertester Form dargestellten Wilh. Ostwaldschen Versuche ist die Feststellung der Existenz eines Adsorptionsgleichgewichtes, und zwar eines theoretischen, von beiden Seiten her erreichbaren Gleichgewichtes<sup>1)</sup> zwischen adsorbierter und anfänglich vorhandener Menge der dispersen Phase. Aus einem Dispersoid von gegebener Konzentration kann also von einer gegebenen Menge Adsorbens nur eine bestimmte Menge adsorbiert werden, und umgekehrt ändert sich die adsorbierte Menge sofort, sobald die Konzentration des Adsorptionsmediums variiert wird. Schüttelt man also einmal eine gegebene Kohlenmenge mit etwa 100 ccm einer bestimmten

---

<sup>1)</sup> Offenbar gibt es auch „praktische“ Gleichgewichte, bei denen asymptotisch, d. h. nur von einer Richtung her ein Zustand maximaler Unveränderlichkeit erreicht werden kann.

Lösung, ein anderes Mal zuerst mit 50 ccm einer doppelt so konzentrierten Lösung und setzt dann 50 ccm reines Lösungsmittel zu, so müssen zum Schluß in beiden Fällen gleiche Mengen adsorbiert werden. Dies trifft nun in der Tat zu, wie aus den eingehenden Bestimmungen von H. Freundlich (l. c.) ersehen werden kann. Von theoretischer Wichtigkeit erscheint es, daß auch bei der Adsorption organischer Stoffe durch Hautpulver, einem quellbaren Adsorbens, nach den Untersuchungen von R. O. Herzog und J. Adler (l. c.), von beiden Seiten her ein Gleichgewicht erreicht werden kann.

Indessen gibt es nach den Versuchen von W. M. Bayliß (l. c.) doch eine interessante Ausnahme von dem beschriebenen Verhalten. Bayliß zerschnitt zwei Stücke Filtrierpapier von genau derselben Größe jedes in 8 Teile. Zwei Gefäße, die gleichviel von ein und derselben wässerigen Kongorotlösung enthielten, wurden hergerichtet; in das eine Gefäß wurden alle acht Stücke des einen Papiers auf einmal hineingegeben, während in das andere die einzelnen Stücke nacheinander mit einem Intervall von ca. 12 Stunden hineingebracht wurden. Nachdem Gleichgewicht erreicht worden war, stellte sich heraus, daß bei plötzlicher Zugabe des ganzen adsorbierenden Materials weniger (37 %) adsorbiert worden war als bei allmählicher (48 %). Man bezeichnet derartige Vorgänge, die wir auch bei anderen Zustandsänderungen kolloider Systeme wieder treffen werden (Kap. 21) als „Gewöhnungserscheinungen“. Diese „Gewöhnung“ bei Adsorptionsvorgängen tritt in großem Maßstabe auf in dem sog. „Danysz-von Dungern-Phänomen“ der Immunochemie (siehe Bayliß, Zangger, Landsteiner l. c. usw.).

c) *Kinetik der Adsorptionsvorgänge.* Schon die zit. Wilh. Ostwaldschen Ausführungen enthalten einige Angaben über die Geschwindigkeit der Adsorptionsvorgänge disperser Phasen. In der Folge hat sich, wie zu erwarten war, eine ziemlich Mannigfaltigkeit speziell der absoluten Geschwindigkeitswerte herausgestellt. Die Adsorption molekulardisperser Phasen durch Kohle ist nach H. Freundlich (l. c.) in einigen Minuten praktisch vollendet; desgleichen fanden R. O. Herzog und J. Adler



die Geschwindigkeit der Adsorption von Phenol durch Hautpulver für eine genauere Messung zu groß (es wurden in den ersten 10 Min. ca. 95 % des Adsorbierbaren aufgenommen). W. M. Bayliß (l. c.), der u. a. die Adsorption von Kongorot durch Filtrierpapier mittels kolorimetrischer und Leitfähigkeitsbestimmungen maß, konnte indessen die Adsorptionsgeschwindigkeit feststellen. Die Geschwindigkeitskurven zeigen annähernd hyperbolische Form: Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist erst sehr groß und nimmt dann asymptotisch ab. S. Lagergren (l. c.) gibt an, daß die Adsorption dem Newtonschen Geschwindigkeitsgesetz folgt, d. h. daß die Adsorptionsgeschwindigkeit in irgendeinem Zeitmoment proportional der Differenz zwischen der in diesem Augenblick adsorbierten und der maximal adsorbierbaren Menge ist.

Weiterhin hat sich herausgestellt, daß die absolute Adsorptionsgeschwindigkeit verschieden sein kann, je nachdem, von welcher Seite her ein Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird. Wilh. Ostwald (l. c.) gibt an, daß die Adsorption schneller beendet wird, wenn man den z. B. festen adsorbierenden Körper zunächst mit einer konzentrierteren Lösung in Berührung bringt, und alsdann durch Zusatz von reinem Adsorptionsmedium die gewünschte Verdünnung herstellt, so daß der feste Körper zu Anfang mehr adsorbiert hatte als zum Schlusse des Versuches. H. Freundlich (l. c.) fand dagegen, daß die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei Kohle und molekulardispersen Phasen von beiden Seiten her praktisch gleich schnell erfolgte. A. Lottermoser<sup>1)</sup> wiederum zeigte, daß bei der Adsorption von Silbernitrat durch Jodsilberhydrogel das Gleichgewicht zwar bei aufsteigender Konzentration schnell, bei Verdünnung jedoch sehr langsam erreicht wird. Augenscheinlich liegen hier sehr mannigfaltige Verhältnisse vor.

*d) Reversibilität der Adsorptionsvorgänge.* Im unmittelbarsten Zusammenhange mit den Erörterungen der vorangehenden beiden Abschnitte steht die Frage nach der Reversibilität der Adsorptionsvorgänge. Denn offenbar ist die Existenzmög-

---

<sup>1)</sup> A. Lottermoser, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. I, 4 (1907).

lichkeit eines theoretischen oder „beweglichen“ Adsorptionsgleichgewichtes aufs engste verknüpft mit der Fähigkeit eines Adsorptionssystems, Konzentrationsverschiebungen bei Änderungen des relativen Massenverhältnisses von Adsorbens und Adsorbendum im Systeme mit nicht zu kleiner Geschwindigkeit wieder rückgängig zu machen. In typischen Fällen, z. B. bei der Adsorption von Molekulardispersoiden durch Kohle ist diese Reversibilität, wie schon aus dem Wilh. Ostwaldschen Zitat hervorgeht, weitgehend vorhanden. Dagegen kann man keineswegs sagen, daß alle Adsorptionsvorgänge mit ähnlicher oder überhaupt meßbarer Geschwindigkeit reversibel sind. So sind die meisten Adsorptionen von Eiweißkörpern an festen und suspensoiden Phasen, ferner auch an gasförmigen und flüssigen Oberflächen (siehe § 81) irreversibel. Aber auch manche Farbstoffe wie Kristallviolett werden von Kohle irreversibel adsorbiert (H. Freundlich und G. Losev), und schließlich beruht die Möglichkeit, Faserstoffe direkt oder „substantiv“ waschecht zu färben, in vielen Fällen auf derartigen irreversiblen Adsorptionen. Diese Fälle stellen also die Extreme von den im vorigen Abschnitt angeführten Geschwindigkeitsunterschieden vor- und rückläufiger Adsorptionsvorgänge dar. Auf die Gründe, die besonders häufig für die Irreversibilität der Adsorptionen verantwortlich sind, wird in Abschn. n eingegangen werden.

Über den Vorgang des „Auswaschens“ von adsorbierten Stoffen, der eine Umkehrung der Adsorption in extremem Sinne darstellt, sind systematische Versuche anscheinend nur von W. M. Bayliß (Bio-Chem. J. 1, 175, 1906) angestellt worden. Er fand, daß die Geschwindigkeit der Abgabe z. B. von Elektrolyten aus gequollener Gelatinegallerte erst sehr beträchtlich war und sich dann asymptotisch verringerte, ohne daß die letzten Spuren ausgewaschen werden konnten. Die Geschwindigkeitskurve des Auswaschens zeigte m. a. W. dieselbe annähernd hyperbolische Form wie die der Adsorption. (Siehe hierzu auch das Kapitel über „Auswaschen von Niederschlägen“ in Wilh. Ostwald, Die wissensch. Grundlagen der analytischen Chemie, 4. Aufl. Leipzig 1904.)

*e) Die Konzentrationsformel der Adsorption.* Von Wilh.



Ostwald (l. c.) wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der anfänglichen Konzentration im Adsorptionsmedium darstellt, in erster Annäherung hyperbolische Form hat, so daß m. a. W. die Adsorption in verdünnten Systemen relativ viel stärker ist als in konzentrierteren. Durch die Untersuchungen von Kroeker<sup>1)</sup>, F. W. Küster<sup>2)</sup>, C. G. Schmidt (l. c.) usw. wurde nun festgestellt, daß eine einfache Exponentialfunktion in den meisten und typischen Fällen außerordentlich gut diese Beziehungen rechnerisch darzustellen vermag. Diese Gleichung, die in der Folge als „Adsorptionsformel“ sich von großer Wichtigkeit und weitgehender Anwendbarkeit erwies, ist formal dieselbe, welche die Dichteänderungen bei zweiphasigen Adsorptionsvorgängen verknüpft mit der Dichte z. B. des freien Gases (siehe § 34, speziell S. 170). Ist  $x$  die adsorbierte Menge,  $a$  die adsorbierende Oberfläche (gewöhnlich gemessen durch das Gewicht des Adsorbens) und  $c$  die Anfangskonzentration im Adsorptionsmedium, so gilt

$$\frac{x}{a} = k \cdot c^m,$$

worin  $k$  und der Exponent  $m$  Konstanten darstellen, die nur mit der chemischen Zusammensetzung der Phasen, der Temperatur usw. variieren (siehe später).<sup>3)</sup>

Die Gültigkeit dieser Adsorptionsformel ist nun an den

<sup>1)</sup> Kroeker, Dissert. Berlin 1892; zit. nach H. Freundlich, Z. f. physik. Chem. 57, 385 (1906).

<sup>2)</sup> F. W. Küster, Z. f. physik. Chem. 13, 445 (1894); Liebigs Ann. 283, 360 (1895).

<sup>3)</sup> In methodischer Beziehung sei bemerkt, daß man sich von dem Zutreffen der Adsorptionsformel für eine Messungsreihe nach dem Vorgange von Wilh. Ostwald (Lehrb. d. allgem. Chem. 2, III, 232) folgendermaßen überzeugen kann. Durch Logarithmieren obiger Gleichung erhält man (unter Weglassung von  $a$ , das für eine Versuchsreihe konstant ist)  $\log x = \log k + m \cdot \log c$ . Trägt man nun in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die Logarithmen der  $x$ - und  $c$ -Werte ein, so muß die Verbindungslinie der Schnittpunkte eine Gerade ergeben. Gleichzeitig erhält man aus der Tangente des Neigungswinkels dieser Geraden den Wert des Exponenten  $m$ .



verschiedenartigsten Adsorptionsvorgängen erprobt worden. Zunächst gilt sie für die typischen Adsorptionen von molekular-dispersen Stoffen durch grobdisperse feste Phasen wie Kohle, Kaolin, Kieselgur usw., weiterhin aber auch für gleichartige Adsorptionen kolloider Farbstoffe, für die Adsorption von Emulsoiden (Eiweißkörper, Toxine usw.) durch grobdisperse feste Phasen usw. Auch für die Adsorption z. B. von Farbstoffen an gasförmigen Oberflächen gilt nach H. Freundlich<sup>1)</sup> diese Formel, und schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß nicht nur die Aufnahme molekulardisperser Phasen durch Kolloide (Stärke, anorganische Hydrogele usw.) sowie die gegenseitige Adsorption kolloider Phasen (siehe S. 398ff.) gemäß diesem Gesetze verläuft, sondern daß auch Ionenadsorptionen an Kolloiden durch diese Formel rechnerisch dargestellt werden können. Für die Ionenadsorption der Suspensioide ist dies von H. Freundlich (l. c.), für die der Emulsoide speziell der Eiweißkörper durch W. M. Bayliß (l. c.), Wo. Ostwald (l. c.) und Wo. Pauli (l. c.) z. T. gezeigt, z. T. sehr wahrscheinlich gemacht worden.

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß von H. Freundlich (l. c.) eine Erweiterung der Adsorptionsformel durch Einbeziehung der absoluten Anfangskonzentration im Adsorptionsmedium vorgenommen worden ist. Man kann im Zweifel über den Gewinn dieses Verfahrens sein, wie z. B. durch J. Mac Bain (l. c.), der die Zweckmäßigkeit verschiedener Adsorptionsformeln diskutiert hat, hervorgehoben wurde. Weiterhin zeigte T. B. Robertson (l. c.), daß unter gewissen Annahmen, deren Berechtigung allerdings nicht vollkommen überzeugend erscheint, eine „Ableitung“ der Adsorptionsformel aus dem Guldberg und Waageschen Massenwirkungsgesetz chemischer Vorgänge möglich ist.<sup>2)</sup> Auf Werte der „Adsorptions-

---

<sup>1)</sup> H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. 3, 218 (1908).

<sup>2)</sup> Trotz der geschilderten außerordentlich verbreiteten Gültigkeit der Adsorptionsformel und trotz der hierdurch gebotenen Möglichkeit, fast das ganze Gebiet der Adsorptionserscheinungen quantitativ zu charakterisieren, wird diese Gleichung von manchen Forschern in ihrer Tragweite erheblich unterschätzt, mit dem Hinweise, daß es

konstanten“ unter dem Einfluß verschiedener Faktoren wird in den folgenden Abschnitten eingegangen werden.

*f) Einfluss des Dispersitätsgrades des Adsorbendums.*  
Über die Abhängigkeit der Adsorption vom Dispersitätsgrade der zu adsorbierenden Phase wissen wir z. Z. noch sehr wenig. Offenbar ist eine Adsorption grobdispenser Phasen in erheblichem Umfange unwahrscheinlicher als eine Konzentrationsverschiebung in hochdispersen Systemen. Dementsprechend werden die ausgiebigsten Adsorptionen in kolloiden, molekular- und iondispersen Systemen beobachtet. Es ist nicht unmöglich, daß die Adsorbierbarkeit im allgemeinen bei den höchst dispersen Systemen wieder abnehmen kann. So werden in homologen Reihen häufig die hochmolekularen Glieder beträchtlich stärker adsorbiert (Beispiele siehe im folgenden Abschnitt), und L. Michaelis<sup>1)</sup> bemerkt, „daß kolloid gelöste Substanzen im allgemeinen äußerst stark adsorbiert werden, so daß ich eine

---

sich „ja nur“ um eine „rein empirische“ Funktion handle. Hierauf ist zunächst zu sagen, daß auch das Boylesche, das Gay-Lussacsche Gesetz und viele andere „nur auf rein empirischem Wege“ gefunden worden sind. Dies wird von den genannten Forschern auch nicht bestritten werden, und eine nähere Überlegung dessen, was mit dem erwähnten Einwand eigentlich gemeint wurde, ergibt, daß diese Forscher eine „molekularkinetische, thermodynamische usw. Ableitung“ des Adsorptionsgesetzes vermissen. Dem muß aber entgegengehalten werden, daß eine beliebige mathematische Ableitung eines Naturgesetzes nach Helmholtz bekanntlich nicht mehr über die betr. Erscheinungen aussagt, als von vornherein in dem „abzuleitenden“ Gesetz enthalten ist. Wohl aber ist es möglich, ein Gesetz mit anderen auf mathematischem Wege zu verknüpfen und zu einem allgemeineren zu verschmelzen, wobei man auf induktivem Wege allerdings in den seltensten Fällen speziell zu „molekularkinetischen“ Resultaten gelangen wird. Eine Deduktion oder Spezialisierung von diesem allgemeineren Gesetze aus ergibt dann die gewünschte „theoretische Ableitung“. Daß die Adsorptionsformel z. Z. noch nicht mit anderen quantitativen Naturgesetzen in dieser Weise verknüpft werden kann, kann ihr ebensowenig zum Vorwurf gemacht werden wie etwa dem Dulong-Petitschen Gesetz der Atomwärmen und andern einstweilen noch ziemlich „isoliert“ stehenden Naturgesetzen.

<sup>1)</sup> L. Michaelis, Korányi-Richter, Physik. Chem. u. Medizin 2, 345 (1908).

hohe Adsorbierbarkeit geradezu als ein Charakteristikum der Kolloide hinstellen möchte.“ Es wäre von großem theoretischen Interesse, an der Hand etwa einer Serie von Arsentrisulfid- oder Goldsolen stetig variierenden Dispersitätsgrades festzustellen, ob tatsächlich bei einem mittleren Dispersitätsgrad ein Maximum der Adsorbierbarkeit vorliegt. — Bei der Ionenadsorption treten infolge der großen Rolle elektrischer Erscheinungen spezielle, nicht so leicht übersehbare Verhältnisse auf (siehe Abschn. i).

*g) Stöchiometrie der Adsorption.*

1. Allgemeines. Wie alle Zustandsänderungen in dispersoiden Systemen, so variieren auch die Adsorptionserscheinungen mit der wechselnden chemischen Zusammensetzung der beteiligten Phasen. Auch hier sind wiederum nicht die „rein chemischen“ Beziehungen zwischen den Phasen, wie sie in chemischer Konstitution, Verwandtschaft, Reaktionsfähigkeit usw. zum Ausdruck kommen, für die Variationen von Art und Umfang der Adsorptionen verantwortlich, sondern vielmehr wieder physikalische resp. physikalisch-chemische Eigenschaften, welche gleichzeitig mit der chemischen Beschaffenheit sich ändern. Wir sind im Falle der Adsorptionsvorgänge in der glücklichen Lage, näheres über diese letzteren Eigenschaften zu wissen, und in dem Abschnitt über die Theorie der Adsorption (siehe § 83) wird daher auf die „eigentlichen“ stöchiometrischen Grundlagen der Adsorption zurückzukommen sein.

Durch die Adsorptionsformel ist uns ein bequemes Mittel zur Kennzeichnung der mit der chemischen Zusammensetzung variierenden Einflüsse auf den Verlauf der Adsorption gegeben, da die Werte der Konstanten der unmittelbarste Ausdruck dieser Beziehungen sind. Es ist dabei zu beachten, daß der Exponent die charakteristischere Größe ist, da er die Stärke der Krümmung der Adsorptionskurve bestimmt, während die multiplikative Konstante nur die absolute Größe der Adsorption kennzeichnet.

2. Adsorptionsgröße. Lassen wir ein und dieselbe disperse Phase von verschiedenen festen Stoffen adsorbieren, so



variiert der absolute Betrag der Adsorption innerhalb weiter Grenzen. So adsorbiert z. B. Kaolin vorzüglich alle basischen Farbstoffe, während Tonerde sich ihnen gegenüber durchaus indifferent verhält (L. Michaelis, l. c.). Zwischen diesen Extremen bestehen alle möglichen Übergänge. So adsorbieren nach L. Pelet-Jolivet<sup>1)</sup> aus einer Methylenblaulösung von 1<sup>0</sup>/<sub>00</sub> je 1 g gefällte Kieselsäure 90.9%, kalziierte Kieselsäure 99.7%, natürliche pulverisierte und gewaschene Kieselsäure 28.2%, gewaschene Infusorienerde 31.1%, weißes wasserhaltiges Kaolin 25.7%, kalziiertes Kaolin 16.7%, pulverisierter und gewaschener „Stein“ 15.9%, pulverisiertes und gewaschenes Porzellan nur 9.9% usw. Hält man das Adsorbens konstant und variiert die Adsorbenda, so beobachtet man ganz analoge Verhältnisse. So beträgt nach H. Freundlich (l. c.) bei der Adsorption durch Blutkohle aus wässrigen Lösungen die konstante K bei Ameisensäure 2.366, bei Propionsäure 3.784, bei Buttersäure 4.977, bei Benzoesäure 19.23, bei m-Nitrobenzoesäure 43.4 usw. Im speziellen scheinen Elektrolyte stärker adsorbiert zu werden als Nichtelektrolyte, und von ersteren die freien Basen und Säuren wiederum stärker als die Salze, mit Ausnahme der Schwermetallsalze, die kräftig adsorbiert werden. Von W. M. Bayliß (l. c.) ist auch der Einfluß von Zusätzen auf die Adsorption von Kongorot durch Filtrierpapier untersucht worden. Er fand sowohl Förderungen als auch Verringerungen der Adsorption. Es förderten in zunehmender Reihenfolge H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>; es hinderten in zunehmender Reihenfolge OH<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, Azetat, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Oxalat, SO<sub>4</sub><sup>++</sup>, PO<sub>4</sub><sup>++</sup> usw. Dies sind die wohlbekannten Hofmeisterschen Ionenreihen (siehe § 55). Ähnliche Versuche sind auch von L. Pelet-Jolivet (l. c.) mit analogen Resultaten angestellt worden.

Was den Einfluß des Adsorptionsmediums anbetrifft, so äußert er sich darin, daß in Wasser gelöste Stoffe im allgemeinen am stärksten adsorbiert werden, während aus Lösungen in Alkohol, Äther, Benzol, Azeton usw. nur relativ wenig adsorbiert wird (H. Freundlich). Allerdings trifft auch diese Ge-

---

<sup>1)</sup> L. Pelet-Jolivet, Koll.-Zeitschr. 2, 41 (1907).

setzmäßigkeit nicht stets zu, da z. B. nach W. M. Bayliß (l. c.) negative (aniontische) Farbstoffe von Filtrierpapier aus Alkohol in größerer Menge als aus Wasser (in einem Versuche 65 zu 53%) adsorbiert werden.

3. Adsorptionsform. Wie erwähnt bestimmt der Wert des Exponenten  $m$  die Krümmung der Adsorptionskurve und charakterisiert somit die Variation des Konzentrationseinflusses, die durch verschiedene chemische Zusammensetzung der Phasen bewirkt wird. Im Gegensatz zu den Werten der absoluten Adsorptionsgröße variiert der Exponent der Adsorptionsformel im allgemeinen viel weniger bei verschiedener chemischer Beschaffenheit sowohl von Adsorbens als auch von Adsorbendum und Adsorptionsmedium (H. Freundlich). Speziell für die Adsorption von molekulardispersen organischen Stoffen durch Kohle, aber auch durch verschiedene Faserstoffe hat sich nach den Untersuchungen des genannten Forschers sowie durch Zusammenstellung von Versuchen anderer Autoren ergeben, daß der Wert von  $m$  besonders häufig zwischen 0.5 und 0.8 schwankt. Hiermit ist indessen nicht gesagt, daß der Exponent bei allen Adsorptionsvorgängen<sup>1)</sup> die bezeichnete durchschnittliche Größe haben muß. Freundlich und Losev (l. c.) haben selbst gefunden, daß er z. B. bei der Adsorption von Kristallviolett durch Kohle 1.11, bei der Adsorption desselben Farbstoffes durch Wolle sogar 1.33 beträgt. Zweifellos werden sich bei Durchrechnung weiterer Beispiele noch ähnliche höhere Werte ergeben. Außerdem aber variiert der Wert der Exponenten nicht unwesentlich mit der Temperatur (siehe Abschn. k), so daß die geschilderte Gesetzmäßigkeit nur in erster Annäherung gilt.

*h) Spezifische Adsorption und Adsorptionszersetzungen.* Im Gegensatz zu der weitgehenden Unabhängigkeit der Adsorptionserscheinungen von der chemischen Zusammensetzung der

---

<sup>1)</sup> Man findet zuweilen in der Literatur die irrtümliche Anschauung, daß der angegebene durchschnittliche Wert der Exponenten derartig eng mit den Adsorptionsvorgängen verknüpft ist, daß analoge Vorgänge, aber mit andern speziell höheren Exponenten nicht mehr als „typische“ Adsorptionen angesehen werden könnten.



beteiligten Phasen, wie sie aus den Erörterungen des vorigen Paragraphen hervorgehen, stehen einige Erscheinungen, bei welchen die chemische Beschaffenheit speziell des Adsorbendums sich als ausschlaggebend für das Zustandekommen und den Umfang eines Adsorptionsvorganges erweist. Es existieren m. a. W. Fälle, in denen durch ein gegebenes Adsorbens nur ein oder einige Stoffe, oder aber nur einige Stoffe in ganz ungewöhnlich großem Umfange adsorbiert werden. Derartige spezifische Adsorption beobachtet man z. B. in ausgesprochenem Maße bei der Aufnahme der Salze durch den Ackerboden resp. durch die Bodenkolloide. Es ist seit langem bekannt<sup>1)</sup>, daß der Ackerboden die Kalisalze in ganz spezifischer Weise adsorbiert oder sammelt, während er die Natriumsalze weitgehend hindurchläßt (siehe hierzu die auf S. 168 zitierten Arbeiten von J. M. van Bemmelen). Besonders häufig sind derartige spezifische Adsorptionen bei organischen Emulsoiden zu beobachten. Es sei an die Speicherung des Jods und Broms in den Meeresalgen, an die Konzentrierung minimaler Schwermetallsalzmengen ebenfalls durch Algen („oligodynamische Wirkungen“, Nägeli), an die Speicherung gewisser Arzneistoffe und Gifte nur in bestimmten tierischen Organen und Geweben, an manche Fälle der spezifischen Färb- und Beizbarkeit von Geweben, an die spezifische Adsorption der Agglutinine usw. erinnert.

Mit diesen spezifischen Adsorptionen stehen vielfach in engstem Zusammenhang Vorgänge, die vielleicht noch merkwürdiger sind, nämlich die Adsorptionszersetzungen. Schon von Tho. Graham<sup>2)</sup>, Gay-Lussac<sup>3)</sup>, Weppen<sup>4)</sup>, Esprit<sup>5)</sup>, Harms<sup>6)</sup>, Guthe<sup>7)</sup>, Monde<sup>8)</sup>, R. Warring-

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. die zusammenfassende Darstellung von P. Ehrenberg, Koll.-Zeitschr. 3, 193 (1908).

<sup>2)</sup> Tho. Graham, Poggend. Ann. 19, 139 (1830).

<sup>3)</sup> Gay-Lussac, Ann. de Chim. 1836.

<sup>4)</sup> Weppen, Liebigs Ann. 55, 241 (1845); 59, 354 (1846).

<sup>5)</sup> Esprit, J. f. prakt. Chem. 48, 424 (1849).

<sup>6)</sup> Harms, ibidem 119, 121 (1849).

<sup>7)</sup> Guthe, Arch. d. Pharm. 119, 132 (1849).

<sup>8)</sup> Monde, Compt. rend. 41, 605 (1855).



ton<sup>1)</sup>, Heintz<sup>2)</sup>, Liebermann<sup>3)</sup>, in neuerer Zeit besonders durch J. M. van Bemmelen (l. c.), S. E. Linder und H. Picton<sup>4)</sup>, W. R. Whitney und E. J. Ober<sup>5)</sup>, J. Billitzer<sup>6)</sup>, A. Lumière und Seyewetz<sup>7)</sup>, M. Le Blanc<sup>8)</sup>, H. Freundlich und G. Losev (l. c.) und andern wurde gezeigt, daß das Adsorbendum nicht immer unverändert aufgenommen, sondern daß es häufig zersetzt wird, derart, daß nur ein Teil seiner Spaltungsprodukte zur Adsorption gelangt. Besonders bei Salzen schwacher Säuren scheint es die Regel zu sein, daß nur die Base adsorbiert, das Säureradikal aber in Freiheit gesetzt wird. Doch trennt Manganhydroxydgel nach J. M. van Bemmelen (l. c.) auch Kaliumchlorid, -sulfat-, -nitrat usw., um das Kali zu adsorbieren, nicht aber das Säureradikal. Weiterhin kann auch nach R. Warrington (l. c.) durch Eisen- und Aluminiumhydroxydgele aus Ammonsalzen Säure adsorbiert und dafür Ammoniak entwickelt werden usw. (Über die elektrochemischen Grundlagen dieses verschiedenen Verhaltens siehe Abschn. i).

Was die Theorie der spezifischen Adsorption und der Adsorptionszersetzungen anbetrifft, so wissen wir z. Z. nur sehr wenig über sie. Bei den Adsorptionszersetzungen fällt auf, daß dieselben fast ausschließlich bei der Adsorption von Elektrolyten, d. h. in wässriger Lösung dissoziierten Stoffen beobachtet worden sind. Ist die Dissoziation weitgehend genug, so braucht bei der Adsorption zunächst gar keine Trennungsarbeit geleistet werden, sondern es findet eine spezifische Adsorption einer bestimmten freien Ionenart statt. Allerdings muß dann zur Freimachung der zugeordneten Ionen eine Ent-

---

<sup>1)</sup> R. Warrington, J. f. prakt. Chem. 104, 316 (1868).

<sup>2)</sup> Heintz, Liebigs Ann. 187, 223 (1877).

<sup>3)</sup> Liebermann, Sitzungsber. d. Wien. Ak. d. Wiss. 1877, 33.

<sup>4)</sup> S. E. Linder und H. Picton, Journ. Chem. Soc. 67, 63 (1895); 87, 1906 (1905).

<sup>5)</sup> W. R. Whitney und J. E. Ober, Journ. Amer. Chem. Soc. 67, 63 (1895).

<sup>6)</sup> J. Billitzer, Z. f. physik. Chem. 51, 129 (1905).

<sup>7)</sup> A. Lumière und Seyewetz, Bull. Soc. Chim. 35, 676 (1906).

<sup>8)</sup> M. Le Blanc, Z. f. anorg. Chem. 53, 344 (1907).

ladung der adsorbierten Ionen an der Oberfläche des Adsorbens vollzogen werden. Daß diese letztere Auffassung sehr wahrscheinlich richtig ist, wird im Abschn. i gezeigt werden. Sodann aber sei daran erinnert, daß die Oberflächenschichten unter dem Einflusse des Kapillardruckes stehen (siehe § 27, a), daß aber Dissoziationserscheinungen bekanntlich durch Druck gesteigert werden können, wenschon dies bei molekulardispersen Phasen in flüssigen Dispersionsmitteln schwierig festzustellen ist. Auf der andern Seite ist aber durch die klassischen Arbeiten von W. Spring<sup>1)</sup> über die chemischen Reaktionen von festen Körpern unter Drucken von sechs und mehr Tausenden von Atmosphären die Möglichkeit derartiger Dissoziationen überaus demonstrativ erwiesen worden. Man kann also annehmen, daß es sich auch bei den Adsorptionszersetzungen um derartige Druckwirkungen handelt, namentlich da die Kapillardrucke, wie z. B. aus den Kontraktionserscheinungen bei der Adsorption in Zweiphasensystemen hervorgeht (siehe § 33 u. 34), durchaus von derselben Größenordnung sind, wie etwa die von W. Spring benutzten. Diese Ansicht ist denn auch in verschieden modifizierter Form von S. Lagergren, Wilh. Ostwald, in letzter Zeit besonders von H. Freundlich entwickelt worden. — Von einem systematischen Studium speziell der Adsorptionszersetzungen wären zweifellos außerordentlich interessante und weittragende Resultate zu erwarten. — Über andere „chemische“ Reaktionen von Stoffen im Verlaufe ihrer Adsorption siehe § 83, h.

*i) Einfluss der elektrischen Ladung der Phasen; elektrische Adsorption.* Insbesondere durch die Untersuchungen von K. Landsteiner (l. c.), W. M. Bayliß (l. c.), L. Michaelis (l. c.), H. Freundlich und G. Losev (l. c.), L. Pelet-Jolivet (l. c.) und ihren Mitarbeitern hat sich zum Teil auf direktem experimentellen Wege, zum Teil theoretisch allmählich die interessante Tatsache herausgestellt, daß die elektrische Ladung von Adsorbens und Adsorbendum bei dem Zustandekommen

---

<sup>1)</sup> W. Spring, Bull. Soc. Chim. Paris 44, 166 (1885); Z. f. physik. Chem. 1, 227 (1887); 2, 536 (1888).

von Adsorptionsvorgängen vielfach eine ausschlaggebende Rolle spielt. So adsorbiert z. B. nach Michaelis das in Wasser negativ geladene Kaolin nur basische oder amphotere, d. h. im allgemeinen positiv geladene Farbstoffe, dagegen nicht einmal spurenweise saure, m. a. W. gleichsinnig geladene Farbstoffe wie etwa Eosin. Auf der andern Seite adsorbiert die in Wasser positive Tonerde vorzüglich alle sauren, also negativ geladenen Farbstoffe, dagegen praktisch überhaupt nicht die gleichsinnig geladenen Farbbläsen. Das gleiche Verhalten findet sich bei Filtrierpapier (W. M. Bayliß), Wolle, Tierkohle, Kieselsäure (L. Pelet-Jolivet) usw. als Adsorbentien und Farbstoffen als Adsorbenda. Ja es scheint, als wenn überhaupt die Adsorption kolloider Phasen durch feste<sup>1)</sup> Adsorbentien in der Regel ausschlaggebend von dem Verhältnis ihres elektrischen Ladungssinnes zu dem der adsorbierenden Phase bestimmt wird. So sind die meisten Farbstoffe, die in besonders typischer Weise den geschilderten Einfluß der elektrischen Ladung erkennen lassen, von kolloidem Dispersitätsgrade. Andererseits erklärt z. B. die Gleichsinnigkeit der Ladung von kolloidem Arsentrisulfid und Kohle, welche beide in Wasser negativ geladen sind, die nach Freundlich außerordentlich geringe Adsorbierbarkeit des ersteren. Man darf indessen die hier beobachteten Verhältnisse nicht auf alle Adsorptionen von Kolloiden verallgemeinern, da z. B. von einem Einfluß der elektrischen Ladung auf die Adsorption an Gas- oder Flüssigkeitsoberflächen (siehe § 81) nichts bekannt ist. Desgleichen ist auch die Adsorbierbarkeit molekulardisperser Phasen, wie aus § 81, B hervorgeht, weitgehend unabhängig von ihrer elektrochemischen Natur. (Über „spezifische Adsorption“ siehe weiter unten.)

Besonders überzeugend für die prinzipielle Bedeutung der elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften erscheinen die Wirkungen von Elektrolytzusätzen auf die Adsorbier-

---

<sup>1)</sup> Hinzukommen noch die Adsorptionen an nur schwach quellbaren und infolgedessen noch viele Eigenschaften fester Körper besitzenden Systemen, wie z. B. an tierischen und pflanzlichen Fasern.



barkeit, wie sie am eingehendsten von W. M. Bayliß (l. c.) und L. Pelet-Jolivet (l. c.) studiert worden sind. Offenbar können Zusätze von Ionen sowohl die elektrische Ladung des Adsorbens als auch die des Adsorbendums gemäß den in § 48 b geschilderten Versuchen beeinflussen. Als allgemeine Regel hat sich nun herausgestellt, daß solche Ionen, welche in Summa die Potentialdifferenz zwischen Adsorbens und Adsorbendum erhöhen, begünstigend auf die Adsorption einwirken, während umgekehrt Ionen, die eine Verringerung des Potentialunterschiedes bewirken, die Adsorption hindern. So wird z. B. Wolle in saurem Bad durch die H<sup>+</sup>-Ionen positiv geladen und adsorbiert infolgedessen kräftiger die negativen Farbsäuren, verhindert dagegen die Adsorption von positiven Farbbasen. In neutralem Bad fixiert Wolle, die schon von Natur schwach sauer ist, mehr Farbbasen als Farbsäuren. In alkalischem Bade dagegen laden die OH<sup>-</sup>-Ionen die Wolle negativ; in entsprechender Weise wird die Adsorption der Farbbasen begünstigt, die der Farbsäuren dagegen vermindert. Bei Salzen begünstigen allgemein die Kationen die Adsorption von negativen Farbstoffen, während die Anionen sie hindern. Bei positiven Farbstoffen besteht das umgekehrte Verhältnis. In beiden Fällen ist jedoch der Einfluß der Anionen sehr klein im Vergleich zu dem der Kationen. Die Wirkung steigt außerordentlich schnell mit der Wertigkeit der Kationen. (W. M. Bayliß.) Andererseits wird z. B. die kolloide Malzdiastase in alkalischer und neutraler Lösung nur von der positiven Tonerde, nicht aber von dem negativen Kaolin adsorbiert. Durch Säurezusatz kann sie indessen umgeladen werden, und in entsprechender Weise wechselt auch ihre Absorbierbarkeit durch die genannten festen Phasen (L. Michaelis und Ehrenreich<sup>1)</sup>) usw. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die fördernden Wirkungen von Elektrolytzusätzen auf die Adsorption speziell von Farbstoffen in der Färbetechnik weitgehende Anwendung finden, insofern als eine große Anzahl der sog. „Beiz- und Fixiermittel“ in der beschriebenen Weise wirkende, meist mehrwertige Ionen

---

<sup>1)</sup> L. Michaelis und Ehrenreich, Biochem. Z. 10, 283 (1908).

sind. — Diese Wirkungen zugesetzter Ionen auf die Adsorption kolloider Phasen demonstrieren mit überzeugender Deutlichkeit die prinzipielle Rolle der elektrischen Erscheinungen bei diesen Vorgängen.

Diese Tatsachen werfen auch einiges Licht auf manche der in Abschn. h geschilderten Adsorptionszersetzungen und spezifischen Adsorptionen. Es ist mit Sicherheit z. B. anzunehmen (siehe die zit. Arbeiten von H. Freundlich und G. Losev, L. Pelet-Jolivet, L. Michaelis u. a.), daß auch Farbstoffe in wässriger Lösung elektrisch dissoziiert sind, und daß in der Regel zweierlei Ionen auftreten: ein anorganisches ( $\text{Cl}'$ ,  $\text{K}'$ ,  $\text{H}'$  usw.) und ein „sehr großes“ oder „komplexes“ organisches Ion, welches für den Dispersitätsgrad (das hohe Molekulargewicht) der Farbstoffe charakteristisch ist. Man kann sich nun vorstellen, daß nur oder doch vorwiegend das organische, entgegengesetzt geladene Farbstoffion adsorbiert wird; bei Farbsalzen, wie Kristallviolett, ist dies nach H. Freundlich und G. Losev (l. c.) mit Sicherheit der Fall. Durch die Berührung mit dem entgegengesetzt geladenen Adsorbens resp. Vereinigung mit dem Ion, das diesem seine Ladung erteilt, tritt aber Entladung ein, und die Dissoziation wird in eine elektrochemische Zersetzung übergeführt. Da aber, wie oben gezeigt wurde, ein ausgesprochen elektrisch geladenes Adsorbens nur Ionen resp. überhaupt disperse Phasen von entgegengesetztem Ladungssinn adsorbiert, so erscheinen diese „elektrischen Adsorptionen“ als in gewissem Sinne „spezifisch“ (siehe Abschnitt h).

Es sei nur kurz darauf hingewiesen, daß dieselben elektrischen und elektrochemischen Beziehungen naturgemäß auch bei der gegenseitigen Adsorption disperser Phasen eine große Rolle spielen müssen. Auf derartige Erscheinungen ist schon in Abschn. i hingewiesen worden. Ausführlicher wird auf dieselben noch in Kap. 21 zurückzukommen sein, darum, weil derartige elektrische Adsorptionen außerordentlich häufig zu radikalen Zustandsänderungen, d. h. zu Koagulationen, führen.

Schließlich sei noch die Aufmerksamkeit auf die außer-

ordentlich sinnfällige Stetigkeit gelenkt, mit der die elektrostatischen Erscheinungen an makroheterogenen und grob dispersen Systemen übergehen in die Prozesse, welche wir als elektrochemische und chemische Reaktionen hochdisperser Phasen zu bezeichnen gewohnt sind.

*k) Einfluss der Temperatur.* Variierende Temperatur kann die Adsorptionsvorgänge wie alle Zustandsänderungen von Dispersoiden in zweierlei Weise beeinflussen: durch Änderung der Geschwindigkeit der Adsorption und durch Änderung des Adsorptionsgleichgewichtes. Es ist dabei von vornherein nicht bestimmbar, ob beide Einflüsse im selben Sinne wirken. Betreffs des Einflusses der Temperatur auf die Adsorptionsgeschwindigkeit hat sich nun übereinstimmend ergeben, daß dieselbe zunimmt mit steigender Temperatur. W. M. Bayliß (l. c.), der diese Beziehung an der Adsorption von Kongorot durch Filtrierpapier eingehender geprüft hat, fand einen positiven Temperaturkoeffizienten von 1,36 pro 10°. Dieser Wert entspricht ausgezeichnet dem Einfluß der Temperatur auf die Quellungsgeschwindigkeit (siehe S. 370). Ob auch bei der Adsorptionsgeschwindigkeit ein Temperatur-optimum wie bei der Quellungsgeschwindigkeit usw. vorhanden ist, ist in Anbetracht der relativ geringen Temperaturintervalle, die bisher berücksichtigt worden sind, noch nicht bekannt geworden.

Auf der anderen Seite hat sich das interessante Verhalten ergeben, daß das Adsorptionsgleichgewicht durch Temperaturerhöhung sowohl erhöht als auch erniedrigt werden kann, im Gegensatz also zu dem beschriebenen, stets verringernden Einfluß der Temperatur auf die Adsorption in Zweiphasensystemen (siehe § 34). So wird nach den Untersuchungen von H. Freundlich (l. c.) der Wert des Exponenten  $m$  bei Temperaturerhöhung kleiner bei der Adsorption von Essigsäure, wässriger Pikrinsäure usw. durch Kohle, größer bei der Adsorption von wässriger Bernsteinsäure durch denselben Stoff. Sehr bemerkenswerterweise wird die Adsorption von Pikrinsäure durch Seide aus alkoholischer Lösung im positiven Sinne durch Temperaturerhöhung beein-



flußt (G. von Georgievics). Ferner nimmt die Adsorption von Kongorot durch Filtrierpapier deutlich ab mit steigender Temperatur (W. M. Bayliß), die von Farbstoffen durch Kohle, Kieselsäure, Kieselgur usw. aber ganz ansehnlich zu (L. Pelet-Jolivet). Besonders instruktive Beispiele für positive Temperaturkoeffizienten der Adsorptionsgleichgewichte finden sich bei den technischen Färbeprozessen<sup>1)</sup>. Es sind diese die Adsorption der Farbstoffe begünstigenden Wirkungen höherer Temperaturen nicht zu verwechseln mit dem Einfluß der Temperatur auf die „Echtheit“, d. h. Irreversibilität der Adsorption. Bekanntlich werden viele Faserstoffe nur bei hohen Temperaturen echt gefärbt, und in entsprechender Weise fand auch W. M. Bayliß (l. c.), daß die Aufnahme von Kongorot durch Filtrierpapier bei einer Temperatur von 100° nach und nach irreversibel wurde. Es handelt sich hier um sekundäre, d. h. erst nach vollendeter Adsorption zur Wirkung gelangende Vorgänge, wie in § 83, h ausführlicher gezeigt werden wird.

Sodann sei darauf hingewiesen, daß das Adsorptionsgleichgewicht wenigstens in den von W. M. Bayliß und H. Freundlich beschriebenen Fällen sich proportional (linear) mit der Temperatur ändert. Was die absoluten Werte des Temperatureinflusses anbetrifft, so fand z. B. W. M. Bayliß, daß Filtrierpapier bei 50° mehr als doppelt so viel Kongorot adsorbiert als bei 10°.

In Bezug auf die Theorie dieser merkwürdigen variablen Temperatureinflüsse muß zunächst hervorgehoben werden, daß in einem Dispersoid namentlich bei Zusatz einer dritten adsorbierenden Phase eine große Anzahl verschiedener Berührungsflächen und Oberflächenspannungen vorhanden sind, besonders wenn man auch die Möglichkeit des Auftretens expansiver Spannungen berücksichtigt (siehe § 43). Eine Variation der Temperatur beeinflusst aber gleichzeitig alle diese Spannungen, und es wird von dem Verhältnis aller dieser

---

<sup>1)</sup> Siehe die zusammenfassende Darstellung von C. G. Schwalbe, Neuere Färbetheorien, Stuttgart 1907.

Spannungen und ihrer Änderungen mit der Temperatur abhängen, welche Einflüsse die Oberhand gewinnen. Um zu zeigen, daß es sich hier nicht nur um theoretische, sondern um experimentelle Möglichkeiten handelt, sei darauf hingewiesen, daß bei den von W. C. M. Lewis (l. c.) untersuchten groben Emulsionen von wässrigem glykocholsaurem Natrium in schweren Kohlenwasserstoffen die Oberflächenspannung gegen Luft zunahm bei steigender Temperatur anstatt wie normalerweise abzunehmen. Aus der Literatur ist anscheinend nur noch ein weiterer Fall eines positiven Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung bekannt<sup>1)</sup>: das sind einige der von R. Schenck<sup>2)</sup> untersuchten „kristallinen Flüssigkeiten“. (Man wird nicht fehlgehen, wenn man in dieser einzigartigen Parallele ein Argument für die emulsoide Beschaffenheit der letzteren Systeme erblickt.) Die große Rolle der Oberflächenspannungen für die Adsorptionserscheinungen wird aber aus den Erörterungen der folgenden Paragraphen zur Genüge hervorgehen.

### § 83. Theorie der Adsorption.

a) *Das Gibbssche Theorem.* Von außerordentlicher Bedeutung für die Theorie der Adsorption, d. h. insbesondere für ihre Energetik, ist ein Gesetz gewesen, daß von Willard Gibbs<sup>3)</sup> schon relativ frühzeitig (1874—1878) auf einem sehr allgemeinen Wege gefunden worden ist und als das „Gibbsche Theorem“ heute eine große Rolle in der physikalischen Chemie dispersoider Systeme spielt. Dieses Theorem besagt, daß allgemein die Grenzschicht eines Dispersoids mit

---

<sup>1)</sup> Diese interessanten Fälle positiver Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung disperser Systeme sind zu § 43 nachzutragen.

<sup>2)</sup> R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Leipzig 1905.

<sup>3)</sup> Willard Gibbs, Transact. Connecticut Acad. III, 1874—1878; Thermodynamische Studien, übers. von Wilh. Ostwald, Leipzig 1892; The Scientific Papers of W. Gibbs, London-Newyork (1906); 2 Bände.

einer anderen Phase eine andere Konzentration haben wird als der übrige Teil des Dispersoids. Weiterhin aber werden disperse Phasen, welche die (positive) Oberflächenspannung des reinen Dispersionsmittels gegenüber einer anderen Phase erniedrigen, die Tendenz haben, sich in dieser Oberfläche zu konzentrieren, um auf diese Weise die Oberflächenspannung und damit den Energieinhalt des Systems zu verringern (siehe auch § 43). Gibbs ist zu diesen Sätzen auf Grund sehr allgemeiner „thermodynamischer“ Überlegungen über die prinzipiellen Eigenschaften von physischen Oberflächen gelangt; auf die komplizierte mathematische Beweisführung kann hier nicht eingegangen werden. Nur sei darauf hingewiesen, daß gemäß den Erörterungen von § 26, c die Oberflächenschicht der Sitz ganz besonderer Eigenschaften ist, die sich merklich zwar nur bis in geringe Schichttiefen erstrecken, andererseits aber in einer stetigen Funktion mit den Eigenschaften des Inneren der Phasen stehen (Hulshof). Durch vollkommen gleichmäßige Verteilung einer dispersen Phase in einem Dispersionsmittel würde aber offenbar das Gleichgewicht zwischen Oberflächenschicht und der übrigen Masse gestört werden, da die spezifischen Eigenschaften der ersteren auch in einer spezifischen Verteilung der dispersen Phase zum Vorschein kommen müssen. Dies gilt namentlich für den Fall, daß das Oberflächenpotential durch Auflösung einer dispersen Phase verringert werden kann usw. (siehe die Originalarbeiten von W. Gibbs sowie den kurzen Auszug aus denselben in Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 2, II, 114—148).

Es sei hervorgehoben, daß dieses zunächst weitgehend theoretische Theorem seine experimentelle Angemessenheit vielfach in überzeugender Weise dargetan hat. Es sei z. B. an die Tatsachen, welche zur Unterscheidung statischer und dynamischer Oberflächenspannungen geführt haben (§ 43) erinnert. Vor allem aber wird aus den folgenden Erörterungen die ungemeine Fruchtbarkeit und Zweckmäßigkeit dieser Gedanken hervorgehen.

*b) Mechanische Adsorption.* Da Adsorptionserscheinungen



definitionsgemäß (siehe § 80) lokale Konzentrationsverschiebungen und insbesondere solche an Oberflächen sind, so liegen die Zusammenhänge mit dem Gibbsschen Theorem, das also derartige Konzentrationsänderungen mit Änderungen von Oberflächenenergien verknüpft, klar vor Augen. In der Tat ist auch zunächst von Wilh. Ostwald mehrfach<sup>1)</sup> auf diesen Zusammenhang hingewiesen worden. In der Folge hat dann besonders H. Freundlich<sup>2)</sup> diese Beziehungen näher studiert und damit wesentlich zur Förderung der Theorie der Adsorption beigetragen.

Die nächste Folgerung, die man auf Grund des Gibbsschen Theorems in bezug auf die Adsorptionserscheinungen ziehen kann, ist die, daß solche Stoffe, welche die positive Oberflächenspannung in einer Grenzschicht stark erniedrigen, auch stark adsorbiert werden müssen und umgekehrt. Es ist nun zu beachten, daß von den zahlreichen Oberflächenspannungen, die z. B. an einem Dispersoid vorhanden sein müssen, nur sehr wenige der experimentellen Bestimmung zurzeit zugänglich sind. So können wir zwar aus verschiedenen Gründen annehmen, daß z. B. zwischen festen und flüssigen sowie gasförmigen Phasen positive Oberflächenspannungen bestehen (siehe z. B. Freundlich, l. c.); über die Größe dieser Spannungen und speziell über ihre Variation mit der chemischen Zusammensetzung der Phasen wissen wir aber nur sehr wenig. Glücklicherweise aber finden Adsorptionserscheinungen auch an flüssig-gasförmigen und flüssig-flüssigen Oberflächen statt (siehe § 81), die auch in Bezug auf ihre positive Oberflächenspannung einer experimentellen Untersuchung zugänglich sind. In der Tat ist aber die Parallelität zwischen der Fähigkeit, z. B. die Oberflächenspannung flüssig-gasförmig zu erniedrigen und der Adsorbierbarkeit disperser Phasen offenkundig. So erniedrigen schon in außerordentlich geringen Mengen Stoffe wie Fette, Fettsäuren, Seifen, aber auch manche

---

<sup>1)</sup> Wilh. Ostwald, siehe z. B. Z. f. physik. Chem. 32, 175 (1900).

<sup>2)</sup> H. Freundlich, siehe besonders Z. f. physik. Chem. 57, 385 (1906).

Eiweißkörper, wie Albumosen, die Oberflächenspannung des reinen Wassers (siehe § 43), wie aus den großen Schwierigkeiten speziell die erstgenannten Stoffe bei Oberflächenspannungsmessungen auszuschließen, wohlbekannt ist. Gerade diese Stoffe zeigen aber die auffälligsten Adsorptionserscheinungen in den bezeichneten Oberflächen, wie aus der Häutchenbildung, der großen Oberflächenfestigkeit usw. hervorgeht (siehe § 81). Hinzu kommt aber, daß nach den interessanten Berechnungen von H. Freundlich<sup>1)</sup> der Konzentrationseinfluß der dispersen Phase sowohl auf Adsorption als auch auf die Oberflächenspannung flüssig-flüssig und flüssig-gasförmig dieselbe allgemeine Form, nämlich die der oft erwähnten Exponentialformel hat. Freundlich fand nämlich, daß z. B. die Zahlen von J. Traube<sup>2)</sup> über den Konzentrationseinfluß auf die Oberflächenspannung einer wässrigen Allylaminlösung gegen Luft sowie die von W. C. M. Lewis<sup>3)</sup> über die Oberflächenspannung einer wässrigen Lösung von glykocholsaurem Natrium gegen einen Petroleumkohlenwasserstoff ausgezeichnet durch die genannte Formel berechnet werden können.

Von Gibbs ist sodann auch eine Formel abgeleitet worden, welche nicht nur die angegebenen relativen Beziehungen zwischen Konzentrationserhöhung und Oberflächenspannungs-erniedrigung enthält, sondern aus dem absoluten Betrage der letzteren Größe die entsprechenden absoluten Konzentrationsvariationen abzuleiten sucht. Diese Gleichung lautet:

$$u = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc};$$

dabei ist  $u$  die pro Flächeneinheit adsorbierte Menge (der „Überschuß“),  $c$  ist die Konzentration des gesamten Dispersoids, und  $\sigma$  ist die betreffende Oberflächenspannung. Eine experimentelle Prüfung dieser Gleichung an flüssig-gasförmigen Oberflächen durch R. Milner<sup>4)</sup> und an flüssig-flüssigen Ober-

---

<sup>1)</sup> H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. 3, 216 (1908).

<sup>2)</sup> J. Traube, J. f. prakt. Chem. 34, 292 (1896).

<sup>3)</sup> W. C. M. Lewis, Philos. Mag. [6] 15, 499 (1908).

<sup>4)</sup> R. Milner, Philos. Mag. [6] 13, 96 (1907).

flächen durch W. C. M. Lewis (l. c.) ergab im ersten Falle eine ca. zehnmal größere, im zweiten aber eine ca. hundertmal kleinere experimentelle Adsorption als theoretisch zu erwarten war. Indessen beruht diese Gibbssche Gleichung auf der von vornherein als willkürlich zu bezeichnenden Annahme, daß die van't Hoff'schen Gesetze verdünnter Lösungen auch für die hier in Frage kommenden Konzentrationsänderungen und ihre Folgen gelten. Im Gegenteil zeigen aber die im vorigen Abschnitt erwähnten Berechnungen von H. Freundlich, daß die Oberflächenspannung nicht proportional z. B. der Konzentration, sondern vielmehr einer Exponentialformel entsprechend variiert. Setzt man nun an Stelle von  $\frac{d\sigma}{dc}$  die entsprechende, aus der Exponentialformel abgeleitete Funktion, so geht, wie H. Freundlich (l. c.) gezeigt hat, die Gibbssche Gleichung in die bekannte Adsorptionsformel über. Es wäre von großem Interesse, nach Ersatz des Faktors  $\frac{c}{RT}$  durch eine der Exponentialgleichung entsprechende Funktion und Beibehaltung der Oberflächenspannungsänderung eine Neuberechnung der Versuche von Milner und Lewis vorzunehmen.

Adsorptionerscheinungen, die auf Kosten positiver Oberflächenenergie, wie aus der Abhängigkeit von Oberflächenspannungserniedrigung und Adsorbierbarkeit voneinander hervorgeht, zustande kommen, sollen als „mechanische Adsorptionen“ bezeichnet werden.

*c) Die energetischen Arten der Adsorption.* Im vorangehenden Abschnitt sind die allgemeinen Bedingungen der Adsorptionsvorgänge, deren Energiequellen mechanischer Natur, nämlich Oberflächenenergien sind, behandelt worden. In folgendem soll nun gezeigt werden, daß die Theorie auch noch andere Arten von Adsorptionsprozessen vorsieht, insofern als auch noch andere Energiearten die Quellen für derartige Konzentrationsänderungen an Oberflächen liefern können, wie dies ja schon aus den bereits erörterten Erscheinungen der elektrischen Adsorption hervorgeht.



1. Elektrische Adsorption. In § 82, i wurde gezeigt, daß beim Vorhandensein ausgesprochener elektrischer Ladungen häufig nur entgegengesetzt geladene Phasen adsorbiert wurden resp. sich gegenseitig adsorbierten. In anderen Fällen wurde die Adsorbierbarkeit wesentlich erhöht durch Vergrößerung der Potentialdifferenz zwischen Adsorbens und Adsorbendum. Besteht nun zwischen Adsorbens und Adsorptionsmedium eine Potentialdifferenz, so kann durch disperse Verteilung einer Phase in dem Adsorptionsmittel entsprechend den in § 48 und 49 beschriebenen Versuchen über Kontaktelektrisierung diese Potentialdifferenz entweder vergrößert oder aber insbesondere verkleinert werden. Auf Grund derselben Überlegungen, die zur Aufstellung des Gibbsschen Theorems führen (siehe S. 428), kann man folgern, daß diejenigen Vorgänge eintreten werden, welche zu einer Verminderung der Gesamtenergie des Systems führen. Es werden mit anderen Worten disperse Phasen, die zur Verringerung der Potentialdifferenz Adsorbens-Adsorptionsmedium beitragen, d. h. die dem Adsorbens entgegengesetzt geladenen Phasen, die Tendenz haben, in die betreffende Oberfläche zu gehen. Es gilt für die „elektrische Adsorption“ also genau dieselbe Formel, welche die mechanische Adsorption mit der Änderung der positiven Oberflächenspannung verknüpft, nur mit dem Unterschied, daß an Stelle der Oberflächenspannung das elektrische Potential tritt. Es sei betont, daß anscheinend auch die Änderung der Potentialdifferenz einer Oberfläche durch Zusatz von Elektrolyten, welche dieselbe verringern, dieselbe Konzentrationsfunktion haben muß wie die von Freundlich für die Änderung der Oberflächenspannung gefundene, da ja nach den Ausführungen von § 82, d auch die elektrische Adsorption der Exponentialformel folgt. Es sei noch bemerkt, daß manche der merkwürdigen elektrischen Erscheinungen an festen Elektroden (Polarisationen usw.) wahrscheinlich auf derartige elektrische Adsorptionen zurückgeführt werden können.

2. Thermische Adsorption. Weiterhin ergibt die Überlegung, daß auch beim Vorhandensein einer thermischen

Oberfläche, d. h. eines Temperatursprunges, Adsorptionserscheinungen auftreten können, falls nämlich das Adsorbendum ein besserer Leiter als das Adsorptionsmedium ist. Wenn durch eine Konzentrationserhöhung an der betreffenden Oberfläche der Temperatursprung und damit die freie Energie des Systems vermindert werden kann, so wird die Tendenz zu einer „thermischen Adsorption“ bestehen. Es ist zurzeit anscheinend noch nicht das Augenmerk auf derartige Erscheinungen gerichtet worden; man könnte erwarten z. B. beim Eintauchen eines heißen Metallstückes in ein Metallhydrosol derartige Erscheinungen wahrzunehmen. Auch hier ist eine der Gibbsschen Formel analoge Gleichung unmittelbar abzuleiten, insofern als an die Stelle der Oberflächenspannung die Temperaturdifferenz tritt; nur die Konzentrationsfunktion der Temperaturverminderung müßte noch besonders bestimmt werden.

3. Chemische Adsorption. Schließlich können auch „chemische Adsorptionen“ auf die Weise zustande kommen, daß die Reaktion z. B. zwischen einer homogenen Flüssigkeit und einem Gas durch Auflösung eines die Reaktion sowohl beschleunigenden als auch weiter führenden Zusatzes in einer der beiden Phasen. Nimmt die begünstigende Wirkung des Zusatzes zu mit seiner Konzentration, so wird der Zusatz die Tendenz haben sich an der betreffenden „chemischen Oberfläche“ (Reaktionsfläche) anzusammeln. Offenbar können derartige chemische Adsorptionen besonders bei den katalytischen Erscheinungen in heterogenen Systemen von großer Wichtigkeit sein. Auch für diese Vorgänge ließe sich, falls die Konzentrationsfunktion des Katalysators bekannt ist, eine der Gibbsschen Formel analoge Gleichung aufstellen.

Ganz allgemein kann man sagen, daß Adsorptionen stets da auftreten können, wo „energetische Oberflächen“, d. h. Sprünge in den Intensitätsfaktoren von Energiearten vorhanden sind (siehe hierzu § 14).

*d) Das allgemeine Adsorptionstheorem.* Auf Grund der Ausführungen der vorangehenden beiden Abschnitte läßt sich nun ein Theorem über die energetischen Grundbedingungen der Adsorption abstrahieren, das beträchtlich allgemeinere Gültigkeit

besitzt als das Gibbssche Adsorptionstheorem. Dies Theorem besagt, daß Konzentrationserhöhungen an Oberflächen stets dann auftreten werden, wenn ein in diesen Oberflächen befindliches Potential irgendeiner Energieart durch Konzentrationserhöhung vermindert werden kann.<sup>1)</sup> Analytisch lautet dies Theorem

$$u = - f(c) \frac{dp}{dc};$$

hierin ist  $u$  die adsorbierte Menge,  $p$  irgendein Potential,  $c$  die Konzentration des Adsorbendums und  $f$  die Konzentrationsfunktion des betreffenden Potentials.

*e) Beziehungen zwischen verschiedenen Adsorptionsvorgängen; antagonistische und komplexe Adsorption.* Von L. Michaelis (l. c., 384), ist bereits auf den interessanten Umstand hingewiesen worden, daß mechanische und elektrische Adsorption einander entgegengesetzt beeinflussen. Die mechanische Adsorption führt zu einer Verminderung der Oberflächenspannung des Adsorptionsmediums gegenüber dem Adsorbens, die elektrische zunächst zu einer Verminderung der elektrischen Potentialdifferenz. Da aber die Oberflächenspannung zunimmt mit der Verminderung der Potentialdifferenz (siehe § 25, b), so findet bei der elektrischen Adsorption eine Erhöhung der Oberflächenspannung statt. Man kann sich nun sehr gut vorstellen, wie bei schwach geladenen Phasen (siehe das Beispiel auf S. 424) beiderlei Adsorptionsprozesse gleichzeitig sich gegeneinander ausspielen, und daß z. B. durch Zusatz von Ionen, welche die Potentialdifferenz zwischen Adsorbens und Adsorptionsmedium entweder erhöhen oder verringern, entweder das mechanische oder das elektrische Prinzip die Oberhand erhalten. Die Existenz verschiedener Adsorptionsprinzipien vermag auch z. B. gewisse stöchiometrische Eigentümlichkeiten von Adsorptionsvorgän-

---

<sup>1)</sup> Die Ausdehnung des Gibbsschen Theorems auf die elektrische Adsorption wurde bereits vorgenommen in Wo. Ostwald, Oppenheimers Handb. der Biochem. Jena 1909. 1, 918ff. Eine ausführlichere Entwicklung dieses Theorems wird in der „Kolloid-Zeitschrift“ erscheinen.



gen verständlich zu machen. So verringern Ionen z. B. im allgemeinen nur sehr wenig die Oberflächenspannung des Wassers; man sollte daher erwarten, daß Ionen nur sehr wenig oder gar nicht adsorbiert werden<sup>1)</sup>. Trotzdem besteht nach den Ausführungen von § 81, B kein Zweifel, daß auch Ionenadsorptionen, aber gemäß den elektrischen Adsorptionsprinzipien stattfinden. Es ist ferner nicht ausgeschlossen, daß speziell durch das Hineinspielen von chemischen Adsorptionsvorgängen, deren nähere Eigenschaften zurzeit fast gänzlich unbekannt sind, auch manche „spezifische“ Adsorptionsvorgänge sich als derartige „komplexe“ Adsorptionen erweisen werden. Es erscheint schließlich auch nicht unmöglich, daß die Theorie der komplexen Adsorptionen mit Erfolg zur Aufklärung der komplizierten Temperaturabhängigkeit der Adsorptionen in Dreiphasensystemen (siehe § 82, k) wird herbeigezogen werden können. Denn offenbar können auch die Temperaturkoeffizienten der einzelnen energetischen Adsorptionsarten nicht nur voneinander verschieden, sondern ev. von entgegengesetztem Charakter sein. Es wäre von großem Interesse, experimentell an möglichst reinen oder eindeutigen Beispielen insbesondere mechanischer und elektrischer Adsorption die einzelnen Temperaturkoeffizienten der Adsorptionsarten zu bestimmen. Auf Grund des Antagonismus von positiver Oberflächenspannung und elektrischer Potentialdifferenz läßt sich von vornherein erwarten, daß die Temperatur beiderlei Arten in entgegengesetztem Sinne beeinflussen wird. Damit sind aber offenbar die Bedingungen für das Auftreten der in § 82, k geschilderten komplizierten Temperaturabhängigkeit gegeben.

*f) Adsorption und Verteilung molekulardisperser Phasen.* Ein molekulardisperser Stoff verteilt sich in zwei anderen Phasen nicht gleichmäßig, falls er in denselben verschiedene Löslichkeit besitzt. Wie von Berthelot und Jungfleisch (1872)<sup>2)</sup> gefunden wurde, steht dabei die Konzentration des

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Wilh. Ostwald, Grundriß der allgem. Chem. 4. Aufl., Leipzig 1909, 561.

<sup>2)</sup> Siehe die Lehrbücher der physik. Chemie z. B. Wilh. Ostwald, Grundriß d. allg. Chem. 4. Aufl. 1909, 418ff.

gelösten Stoffes in beiden Phasen in einem konstanten Verhältnis. Man bezeichnet dies Gesetz nach dem Entdecker des analogen Verhaltens eines Gases zwei Lösungsmitteln gegenüber als „Henry'sches Gesetz“. Es sei erwähnt, daß es auch bei Molekulardispersoiden nur innerhalb kleiner Konzentrationsgebiete gilt, ferner, daß ein und derselbe Stoff je nach dem Lösungsmittel ein sehr verschiedenes Teilungsverhältnis besitzen kann, ein Verhalten, das man in Fällen, wo es sich um ganzzahlige Variationen der Teilungsverhältnisse handelt, auf Polymerisationen usw. zurückführt.

Die Beziehungen dieses Verteilungssatzes zu den Adsorptionserscheinungen liegen auf der Hand. Schichtet man z. B. auf eine molekulardisperse Lösung ein anderes, mit dem ersten nicht oder nur beschränkt mischbares Lösungsmittel, so findet eine Wanderung des gelösten Stoffes in die zweite Phase statt. Das zweite Lösungsmittel würde m. a. W. das Adsorbens, die gelöste Phase das Adsorbendum und das erste Lösungsmittel das Adsorptionsmittel repräsentieren. Indessen bestehen auch sehr wesentliche Unterschiede zwischen beiderlei Erscheinungsarten. Zunächst sind die Adsorptionsvorgänge definitionsgemäß Konzentrationsänderungen an Oberflächen, nicht in Volumen. Sodann aber ist das Verteilungsverhältnis keineswegs bei Adsorptionen konstant, sondern ändert sich im Gegenteil stark gemäß der charakteristischen Exponentialfunktion. In formaler Beziehung besteht dagegen wiederum ein interessanter Zusammenhang zwischen Adsorption und Verteilung molekulardisperser Stoffe, insofern als die Exponentialformel in eine dem Henry'schen Gesetze entsprechende einfache Proportionalitätsformel übergeht, falls der Exponent 1 oder irgendeine ganze Zahl wird.

*g) Adsorptionsbewegungen.* Schon in dem Kapitel über die allgemeinen Eigenschaften der Zustandsänderungen disperser Systeme (siehe besonders § 53, c) wurde darauf hingewiesen, daß lokale Konzentrationsänderungen in einem Dispersoid nur durch gerichtete Bewegungen entstehen können. Auch auf die mutmaßliche nähere Dynamik dieser Bewegungen, welche in den hier in Frage kommenden Fällen



als „Adsorptionsbewegungen“ bezeichnet werden sollen, ist in dem bez. Paragraphen bereits eingegangen worden. Es fragt sich nun, inwieweit diese Bewegungen, deren Existenz auf Grund ihrer Resultate ja außer Zweifel steht, direkt beobachtet werden können. In § 81, D wurden die merkwürdigen Streifenbildungen bei der Kapillaradsorption, die auf einer Konzentrierung an einer ganz lokalisierten Stelle z. B. des Filtrierpapierstreifens beruhen, erwähnt. Es wäre vielleicht möglich durch Analyse mehrerer gleichzeitig kapillarisierender Filtrierpapierstreifen zu verschiedenen Zeiten die einzelnen Stadien dieser merkwürdigen Richtungsbewegungen festzuhalten. Sodann ergibt sich ein anderer Weg zur näheren Bestimmung der Adsorptionsbewegungen auf Grund folgenden Versuches: Schichtet man in einem Reagensrohr möglichst vorsichtig zu unterst eine Menge gut adsorbierender Blutkohle und füllt dann sehr langsam und mit Pausen irgendeinen zu adsorbierenden Stoff, z. B. eine wässrige Indigoaufschwemmung darauf, so, daß keine Vermischung der Kohle mit den obersten Flüssigkeitsschichten erfolgt, so findet doch je nach der Zeit und Konzentration eine Adsorption des im ganzen Adsorptionsmedium enthaltenen Stoffes statt. Bei genügender Verdünnung kann schon nach wenigen Stunden völliger Ruhe eine vollkommene Entfärbung der obersten Schichten eintreten. Es ist unzweifelhaft, daß die Entfärbung schneller vor sich geht als die Diffusion des grob dispersen bis kolloiden Indigos, daß aber andererseits auch die Sedimentationsgeschwindigkeit sehr viel geringer ist. Auch Konrektionsströme können wenigstens nicht für den ganzen Effekt verantwortlich gemacht werden, da die Erscheinung auch im Thermostaten auftritt. Es wäre von großem Interesse diese scheinbaren „Fernwirkungen“ der Adsorption z. B. in sehr langen Röhren oder durch den Vergleich von freier Diffusion und Diffusion in ein mit einem Adsorbens versehenen Medium hinein usw., näher zu untersuchen.

*h) Sekundäre Vorgänge im Verlaufe von Adsorptionen.*  
Die Konzentrationserhöhung einer dispersen Phase an der adsorbierenden Oberfläche kann eine ganze Anzahl verschie-



denartiger sekundärer, d. h. nicht für die Adsorption selbst charakteristische Reaktionen zur Folge haben. Ganz allgemein müssen ja alle Eigenschaften eines Dispersoids, die von seiner Konzentration irgendwie abhängig sind, in diesen Oberflächenschichten eine beträchtliche Änderung erfahren. Dies gilt nicht nur für die Dichte, sondern vor allen auch z. B. für die chemische Reaktionsfähigkeit einer dispersen Phase. Schon in § 34 wurde auf derartige Wirkungen aufmerksam gemacht. Hinzukommt, daß nach den Berechnungen von J. J. Thomson<sup>1)</sup> nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion weitgehend in Oberflächenschichten verändert werden kann. Von Wilh. Ostwald<sup>2)</sup> ist folgendes Beispiel angegeben worden: Kommt z. B. das Salz einer Fettsäure in gelöstem Zustande mit einer sehr entwickelten Oberfläche in Berührung, so wird nicht nur die von vornherein hydrolytisch freigemachte Säure zum größten Teil in die Oberfläche gehen, sondern zur Herstellung des Gleichgewichtes innerhalb der Phase wird die Hydrolyse entsprechend erhöht werden.

Im besondern aber treten als Folgeerscheinungen der Adsorption außerordentlich häufig radikale Zustandsänderungen, nämlich allgemein Verringerungen des Dispersitätsgrades auf. Schon die Tatsache, daß disperse Phasen in der Mehrzahl eine beschränkte Löslichkeit besitzen (siehe § 36, c), bringt es mit sich, daß bei intensiver Adsorption, d. h. Konzentrationserhöhung ein Ausfallen in Gestalt grobdispenser, ja sogar kristallinischer Niederschläge eintritt. Derartige Vorgänge sind überaus häufig, und erklären teilweise die Irreversibilität mancher Adsorptionen oder doch die Verlangsamung der reziproken Auswaschungsprozesse. So beobachtet man bei der Adsorption von Farbstoffen durch verschiedene Adsorbentien das Auftreten der Farben der ungelösten Farbstoffe, oder auch optische Oberflächenwirkungen (Metallglanz, Dichrois-

---

<sup>1)</sup> J. J. Thomson, Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, London 1888, 203, 234 usw.

<sup>2)</sup> Wilh. Ostwald, Z. f. physik. Chem. 62, 512 (1908).

mus usw.), die in der Regel nur an grob dispersen Phasen bekannt sind. In anderen Fällen zeigt die „Unlöslichkeit“ usw. adsorbierter Stoffe ihre „Polymerisation, Kondensation usw.“, allgemein ihre Molekularvergrößerung an. Ganz besonders interessante Fälle bilden die Zustandsänderungen bei der gegenseitigen Adsorption disperser Phasen. Da durch die Berührung ev. auch Verschmelzung mehrerer disperser Teilchen notwendigerweise ihr Dispersitätsgrad verringert wird, so ist fast jede intensive Adsorption von Koagulationsvorgängen begleitet. Es existieren ferner Adsorptionsvorgänge wie z. B. die Häutchenbildung von Emulsoiden an flüssigen und gasförmigen Oberflächen, die überhaupt nicht oder nur schwierig von gleichzeitigen Koagulationsvorgängen zu trennen sind.

Es ergibt sich hieraus, daß Adsorptionsvorgänge allgemein als Koagulationsprinzipien aufgefaßt werden können, wie des näheren in dem folgenden Kapitel besprochen werden wird.

Schließlich können auch bei der Adsorption namentlich von molekulardispersen Phasen Diffusionsvorgänge in das Adsorbens hinein auftreten. Für diese letzteren Erscheinungen ist charakteristisch ihre im Verhältnis zur Adsorptionsgeschwindigkeit außerordentliche Langsamkeit. Ein derartiger interessanter Fall von Adsorption mit sekundärer Diffusion und „Lösung“ im Adsorbens ist von O. C. M. Davis<sup>1)</sup> bei der Adsorption von Jod durch Kohle gefunden und eingehend studiert worden.

#### § 84. Sedimentation und Rahmbildung.

*a) Allgemeines.* Zu den Änderungen der räumlichen Homogenität kolloider und allgemein disperser Systeme gehören auch die Resultate der Sink- und Steigbewegungen unter dem Einflusse der Schwerkraft. Derartige Bewegungen kleiner Teilchen sind in theoretischer Beziehung u. a. von Kirchhoff, Stokes,

---

<sup>1)</sup> O. C. M. Davis, Journ. Chem. Soc. 91, 1666 (1907).

Wo. Ostwald<sup>1)</sup>, in experimenteller Hinsicht besonders von C. Barus<sup>2)</sup> untersucht worden. Auf die verschiedenen zum Teil recht komplizierten mathematischen Formulierungen dieser Bewegungen kann hier nicht eingegangen werden. Am anschaulichsten demonstriert vielleicht folgende Wortformel nach Wo. Ostwald die Abhängigkeit dieser Bewegungen von den in Frage kommenden Faktoren:

$$\text{Sink- oder Steiggeschwindigkeit} = \frac{\text{Über- (oder Unter-) Gewicht}}{\text{Formwiderstand} \times \text{innere Reibung.}}$$

Hierzu ist Folgendes zu bemerken: Bei sehr kleinen Teilchen, entsprechend langsamen Bewegungen und großen Widerständen kann die Geschwindigkeit der positiven oder negativen Differenz der Dichten von Teilchen und Dispersionsmittel in erster Annäherung proportional gesetzt werden. Ähnliches gilt für die innere Reibung, deren Einfluß auf die Bewegungsgeschwindigkeit keiner weiteren Erörterung bedarf (siehe indessen den folgenden Abschnitt). Der interessanteste Faktor ist vielleicht der „Formwiderstand“. Die nähere Überlegung ergibt, daß er sich wiederum aus zwei Koeffizienten zusammensetzt, erstens der spezifischen Oberfläche der dispersen Teilchen, und zweitens einer Größe, die als der „Projektionswiderstand“ bezeichnet worden ist. Man erkennt den Einfluß der spezifischen Oberfläche leicht beim Vergleich etwa der Sinkgeschwindigkeit einerseits eines massiven Stückes Platin und der Sinkgeschwindigkeit desselben Stoffes bei kolloidem Dispersitätsgrade. Da außer der spezifischen Oberfläche alle übrigen Faktoren wie Übergewicht, innere Reibung usw. konstant bleiben resp. gehalten werden können, ist der beobachtete Unterschied nur auf den Einfluß des erstgenannten Faktors zurückzuführen. Die Wirkung des „Projektionswiderstandes“ ist in erster Annäherung proportional dem größ-

---

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald, Z. Theorie der Schwebevorgänge usw. Pflügers Arch. f. Physiol. 94, 251 (1903); siehe auch Biol. Zentralbl. 22, 596 (1902) usw.

<sup>2)</sup> C. Barus, Bull. U. St. Geol. Survey Nr. 36, 508 (1886); Sillim. Am. Journ. Scienc. 37, 122 (1889); B. und E. A. Schneider, Z. f. physik. Chem. 8, 278 (1891).



ten Querschnitt oder der Projektion eines sich bewegenden Körpers senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung. Man erkennt die Wirkung dieses Faktors, wenn man sich die Sinkgeschwindigkeit etwa eines vollkommen aufgespannten und eines fast geschlossenen Fallschirmes vergegenwärtigt. Übergewicht, innere Reibung, aber auch absolute und spezifische Oberfläche des Schirmes bleiben konstant, während der Querschnitt senkrecht zur Bewegungsrichtung variiert. Einflüsse dieser Art kommen in dispersen Systemen offenbar dann in Frage, wenn die dispersen Teilchen nicht allseitig symmetrische, sondern z. B. kompliziertere kristallinische Gestalt besitzen. Eine streng quantitative Verknüpfung speziell dieses letzteren Faktors mit der absoluten Geschwindigkeit eines dispersen Teilchens erscheint allerdings zurzeit mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Schließlich sei noch erwähnt, daß beim Vorhandensein einer elektrischen Potentialdifferenz zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel auch diese zur Verringerung der Bewegungsgeschwindigkeit beitragen wird.

Es muß nun betont werden, daß noch ein weiterer Faktor existiert, der von großem Einfluß auf die Bewegungsgeschwindigkeit von dispersen Teilchen in einem flüssigen Medium ist, der wiederum besonders stark variiert mit der chemischen Zusammensetzung der Phasen und dessen quantitative Bestimmung zurzeit gleichfalls nicht möglich ist. C. Barus (l. c.) suspendierte ein und denselben Stoff in verschiedenen Dispersionsmitteln, deren Dichten und Viskositätswerte ihm bekannt waren. Bei Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit dieser verschiedenen Systeme stellte sich nun heraus, daß keineswegs die Sedimentation proportional dem Übergewicht und der inneren Reibung vor sich ging, sondern daß individuelle Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und verschiedenen Dispersionsmitteln zutage traten, die vollkommen unabhängig von den genannten Faktoren variierten. So war z. B. die Sedimentation in Glyzerin außerordentlich viel schneller als der großen inneren Reibung dieses Stoffes entsprochen hätte. Barus macht für diese mit der chemischen Zusammensetzung der Phasen variierenden Faktoren eine „Assoziation“

der suspendierten Teilchen zu Komplexen von entsprechend dem Dispersionsmittel variierendem Dispersitätsgrade verantwortlich. Obgleich diese Möglichkeit keineswegs in Abrede zu stellen ist, sei doch darauf hingewiesen, daß die Beziehungen zwischen zwei Phasen, die in ihrer sog. „Adhäsion“, im Falle fester und flüssiger Phasen in der Stärke ihrer „Benetzbarkeit“ zutage treten, bekanntlich sehr verschiedene Werte bei verschiedenen Phasenpaaren besitzen. (Auf die interessante energetische Bedeutung dieser verschiedenen Werte der Adhäsion und Benetzbarkeit kann hier nicht eingegangen werden.) Es liegt nun sehr nahe, die Stärke dieser mit der chemischen Beschaffenheit variierender Faktoren für die gefundenen individuellen Beziehungen verantwortlich zu machen, insofern als entsprechend ihrer Intensität verschieden große Mengen des benetzenden Dispersionsmittels bei irgendwelchen Bewegungen der Teilchen von ihnen mitgeführt werden. (Auch C. Barus entwickelt in seiner letzten Arbeit [mit E. A. Schneider] selbst ganz ähnliche Anschauungen.)

*b) Spezielles.* In kolloiden Lösungen pflegt nun, wie bereits in § 59, a erörtert wurde, die Sink- oder Steiggeschwindigkeit der dispersen Phase so gering zu sein, daß man praktisch die Unfähigkeit zur Sedimentation oder Rahmbildung als ein Charakteristikum kolloider Systeme anzusehen pflegt. Es treten m. a. W. hier die Bedingungen des „Schwebens“ auf. Es ist dies entsprechend obiger Wortformel möglich entweder dadurch, daß Über- und Untergewicht sehr klein, oder aber innere Reibung und Formwiderstand sehr groß werden, so daß sich der Wert des Quotienten Null nähert. Alle Fälle finden wir bei Kolloiden verwirklicht. So ist speziell bei Emulsoiden die Differenz der Dichten beider Phasen entsprechend ihrer sonstigen Ähnlichkeit zweifellos sehr gering. Andererseits ist bereits erörtert worden (siehe § 59, b), daß Erhöhung der inneren Reibung die Stabilität erhöht. Fernerhin ist auch der Einfluß eines möglichst großen Formwiderstandes, besonders einer möglichst großen spezifischen Oberfläche, auf die Schwebefähigkeit kolloider Phasen ohne weiteres ersichtlich. Von großem Interesse erscheint es schließlich, daß ins-

besondere nach den bereits in § 59, f besprochenen Versuchen von The Svedberg bei Metallsolen auch bei Berücksichtigung der aufgezählten Faktoren für die Bewegungsgeschwindigkeit „individuelle“ Stabilitätsfaktoren vorhanden sind, die stark mit der chemischen Zusammensetzung der Phasen variieren und zweifellos mit den oben geschilderten von C. Barus gefundenen „Adhäsionswirkungen“ in engstem Zusammenhang stehen.

Die Schwebefähigkeit kolloider Phasen wird nun aufgehoben durch alle Variationen, welche dem obigen Bewegungsquotienten große positive oder negative Werte erteilen. Tritt zunächst an die Stelle der Schwere eine andere, z. B. Zentrifugalbeschleunigung, so kommt zu dem Über- oder Untergewicht ein entsprechender Faktor hinzu. Es ist bekannt, daß die räumliche Homogenität vieler Dispersoide durch Zentrifugieren gestört werden kann (siehe § 31, a). Desgleichen ist bekannt, daß z. B. Temperaturerhöhungen durch Verringerung der inneren Reibung des Dispersionsmittels Sedimentation und Rahmbildung befördern. Am interessantesten und wichtigsten sind jedoch die lokalen Änderungen der Konzentration, die durch Änderung des dritten Faktors, des Formwiderstandes, in Erscheinung treten. Es sind dies die Bewegungen, die bei allen Dispersitätsverringeringen größere Geschwindigkeiten erlangen, und die bei großen Erniedrigungen des Dispersitätsgrades zu radikalen Zustandsänderungen oder Koagulationsvorgängen führen. Durch welche Mittel derartige radikale Verminderungen des Formwiderstandes herbeigeführt werden können, soll in Kap. 21 erörtert werden.

Wie bei den Adsorptionsvorgängen, so können auch bei lokalen Konzentrationserhöhungen infolge Sedimentation oder Rahmbildung sekundäre Vorgänge der verschiedensten Art auftreten. Es gelten für diese Prozesse offenbar dieselben Erwägungen wie in § 83, h.

In neuerer Zeit hat nun J. Perrin<sup>1)</sup> die unter dem Einfluß der Schwere stattfindende Verteilung suspendierter resp.

<sup>1)</sup> J. Perrin, Compt. rend. 146, 967 (1908); 147, 475, 530 (1908); vgl. auch J. Duclaux, ibidem 147, 131 (1908).



suspensoider Partikel eingehend untersucht und überaus interessante Berechnungen an seinen Resultaten angestellt. Auf Grund mehrerer Tausend Bestimmungen ergab sich zunächst, daß die Zahl z. B. ultramikroskopischer Gummigutteilchen mit der Tiefe des Systems wächst in geometrischer Reihenfolge. Die Verteilung der dispersen Phase unter dem Einfluß der Schwerkraft ist also exponentiell wie die Dichteänderung eines Gases unter entsprechenden Verhältnissen, nur mit dem Unterschied, daß in kolloiden Lösungen eine Verdoppelung der Teilchenzahl pro Volumeinheit in einer Tiefe von ca.  $\frac{1}{10}$  mm stattfindet, während die Erhöhung der Konzentration eines Gases auf das Doppelte erst bei einer Tiefe von ca. 6 km beobachtet werden könnte. Perrin verknüpft nun diese experimentell gefundenen Daten zu einer Formel für den osmotischen Druck suspensoider Phasen auf Grund der Annahme, daß diese wie die Brownsche Bewegung ein Resultat molekularer Bewegungen ist (siehe § 37). Berechnet er nun auf Grund der kinetischen Gastheorie den osmotischen Druck, welchen eine gleiche Zahl Gasmoleküle in derselben Volumeinheit ausüben würde, so ergibt sich eine innerhalb der Versuchsfehler vollkommene Übereinstimmung der berechneten osmotischen Drucke. Es geht aus diesem Resultat nach Perrin hervor, daß die mittlere kinetische Energie eines kolloiden Teilchens gleich der eines Moleküls ist, nur daß die ersteren sich wie sichtbare Gase von einem Molekulargewicht gleich 3,3 Milliarden betätigen. Noch wichtiger erscheint aber dem Verfasser auf Grund dieser Berechnungen, daß sich der osmotische Druck als unabhängig von dem Dispersitätsgrade und nur von der Teilchenzahl abhängig ergibt, so daß die geringfügigen osmotischen Drucke kolloider Lösungen (siehe § 38) nur auf die im allgemeinen geringe Konzentration dieser Systeme zurückzuführen wären. Dies steht aber im Widerspruch mit den in § 37—39 mitgeteilten Tatsachen, z. B. mit der ausgesprochenen Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Teilchengröße, so daß diesen interessanten Berechnungen nur ein bedingter Wert zugemessen werden kann.

---

### III. Gleichzeitige Änderungen von Dispersitätsgrad und Homogenität der räumlichen Verteilung.

#### Einundzwanzigstes Kapitel:

#### Koagulation.

##### § 85. Allgemeines über Koagulationsvorgänge.

*a) Definitionen.* Unter Koagulationsvorgängen disperser, im speziellen kolloider Systeme verstehen wir weitgehende Verringerungen<sup>1)</sup> des Dispersitätsgrades der dispersen Phase, verbunden mit einem Aufgeben der Homogenität der räumlichen Verteilung. Es treten bei diesen radikalsten Zustandsänderungen, welche kolloide Systeme durchmachen können, also sowohl die in Kap. 16—19 besprochenen Dispersitätsvariationen als auch die in Kap. 20 geschilderten Änderungen der gleichmäßigen Verteilung der Phasen gleichzeitig oder doch in engster zeitlicher Verknüpfung miteinander auf. Hieraus ergibt sich, daß alle Erörterungen der Kapitel 16—20, soweit sie sich auf Verringerungen von Dispersitätsgrad und räumlicher Homogenität beziehen, auch für die Koagulationsvorgänge Geltung besitzen. Um Wiederholungen zu vermeiden, wird daher in den folgenden Paragraphen häufig auf den Inhalt dieser Kapitel verwiesen werden. Erwähnt sei, daß die Koagulations-

---

<sup>1)</sup> Es ist darauf aufmerksam zu machen, daß offenbar auch die der Koagulation entgegengesetzten, unter Erhöhung des Dispersitätsgrades und der Homogenität der räumlichen Verteilung verlaufenden Vorgänge zu der großen III. Klasse von Zustandsänderungen gehören. Es sind dies die Vorgänge der Auflösung von Stoffen zu Systemen von kolloidem und höherem Dispersitätsgrade, die aus praktischen Gründen bereits in § 62, a, 3 besprochen wurden.

vorgänge in der Regel zu makroheterogenen Systemen führen, so daß dieselben im Gegensatz insbesondere zu den in Kap. 17 beschriebenen „inneren“ Zustandsänderungen sowie den teilweise mikroskopischen Erscheinungen der Gelatinierung und Quellung als „äußere“ Zustandsänderungen bezeichnet werden können.

Mit der Bezeichnung „Koagulation“ synonym werden in der Literatur die Worte: Fällung, Prezipitation, Gelation oder Gelbildung, Gerinnung, Ausflocken, Niederschlagen usw. gebraucht. Man unterscheidet ferner die „zu koagulierende Phase“ und den „Koagulator“, d. h. allgemein den Faktor, welcher diese Zustandsänderung hervorruft. Die Resultate der Koagulation heißen „Koagula“ (auch Koagulate, Prezipitate usw.).

*b) Systematik der Koagulationsvorgänge.* Entsprechend der Beteiligung von Variationen beider Hauptcharakteristika kolloider Systeme an den Koagulationserscheinungen ergibt sich eine außerordentlich große Zahl von Gesichtspunkten für ihre systematische Ordnung. Als wichtigste systematische Prinzipien erscheinen die folgenden.

1. Konzentrations- und Dispersitätskoagulationen. Jenachdem, ob eine Konzentrationserhöhung diffuser oder lokaler Art (z. B. durch Eindampfen oder durch Adsorption), oder aber eine Dispersitätsverringerung (durch die in Kap. 16 bis 19 beschriebenen Faktoren) der primäre Vorgang ist, der den anderen zur Koagulation gehörenden erst sekundär veranlaßt, können wir die eingangs gegebenen Koagulationsarten unterscheiden. Wie aus den folgenden Paragraphen hervorgehen wird, sind besonders die im Gefolge von Adsorptionsvorgängen auftretenden Koagulationen, die „Adsorptionskoagulationen“ von großer Verbreitung und entsprechender Wichtigkeit.

2. Phasenzahl. Je nachdem, ob die Koagulationen in reinen zweiphasigen kolloiden Systemen oder erst nach Zusatz einer dritten Phase stattfinden, kann man verschiedene Gruppen von Koagulationsvorgängen unterscheiden.

3. Dispersitätsgrad. Wie ersichtlich kann der Dispersi-



tätsgrad sowohl der zu koagulierenden Phase als auch besonders der des Koagulators, falls dieser in einer dritten Phase besteht, als systematisches Prinzip Verwendung finden.

4. Formart. In entsprechender Weise können wir Koagulationen von Suspensoiden und Emulsoiden, sowie ferner Koagulationen durch feste, flüssige und gasförmige Koagulatoren unterscheiden.

5. Energiequellen der Koagulation. Bei weitem der wichtigste und auch praktisch ergiebigste Gesichtspunkt einer Systematik der Koagulationen ist die Frage nach den Energiearten, welche die Arbeitsbeträge für die Dispersitätsverringernngen und Dislokationen der kolloiden Phasen liefern. Es sei bemerkt, daß die Erkenntnis der Möglichkeit verschiedener Energiequellen für die Koagulation, wie sie sich aus dem entsprechenden Verhalten der in Kap. 16—19 geschilderten als selbstverständlich ergibt, erst jüngeren Datums ist<sup>1)</sup>. Die älteren Autoren versuchten, wie dies im geschichtlichen Teil, § 5, 1, b geschildert wurde, in der Regel alle Koagulationsvorgänge auf ein energetisches Prinzip, z. B. auf nur chemische, elektrische, mechanische usw. Faktoren zurückzuführen. Die Unzulänglichkeit dieses grundsätzlichen Standpunktes war offenbar der fruchtbare Boden für die lebhaften Diskussionen in jener Periode der Kolloidchemie. Allerdings aber hat sich auch auf rein induktivem Wege in den letzten Jahren die Erkenntnis durchgebrochen, daß es neben „elektrischen“ z. B. auch mechanische“ und „chemische“ Koagulationen gibt. Nur die Vertreter der „rein“ chemischen Auffassung der Kolloiderscheinungen bewahren auch hier noch den bezeichneten reaktionären Standpunkt.

6. Praktische Systematik der Koagulationsvorgänge. Aus der Aufzählung der wichtigsten Faktoren, die als systematische Prinzipien für eine Ordnung der Koagulationsvorgänge verwendet werden können, ergibt sich zunächst eine außerordentlich große Mannigfaltigkeit dieser Erscheinungen sowohl der Dispersitätsverringernngen als auch der Vorgänge

---

<sup>1)</sup> Siehe Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291, 331 (1907).

der Dislokationen in kolloiden Systemen. Eine kombinatorische Behandlung auch nur der wichtigsten Fälle würde viele Hunderte „Arten“ von Koagulationen ergeben. Auch hier muß bemerkt werden, daß nur ein Bruchteil dieser Arten zurzeit näher untersucht, ja überhaupt bekannt ist, so daß die praktische Systematik zu weitgehenden Kompromissen mit der theoretischen gezwungen ist. Während die Gruppierung der Koagulationserscheinungen im großen entsprechend ihren Energiequellen vorgenommen werden soll, müssen daher im einzelnen die anderen genannten systematischen Prinzipien in sehr verschiedener Weise herangezogen werden. Mit dem Fortschritt unserer Kenntnisse von den Koagulationsprozessen wird sich auch diese praktische Systematik immer gleichmäßiger und der theoretischen ähnlicher gestalten.

*c) Die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Koagulationsvorgänge.* Der Umstand, daß sich die Koagulationen aus zwei Teilvorgängen zusammensetzen, ergibt gewisse Schwierigkeiten in der Charakterisierung dieser Erscheinungen, welche besonders beim Versuch einer quantitativen Untersuchung der Koagulationen zum Vorschein kommen. Zunächst ist hervorzuheben, daß, da beide Teilvorgänge, sowohl die Dispersitätsverringerungen als auch die Dislokationen Zeit brauchen (siehe die entspr. obigen Paragraphen), auch die Koagulationen ihre bestimmten Geschwindigkeiten haben müssen. Es ist nun schon oben hervorgehoben worden, daß die Geschwindigkeiten der Teilvorgänge allgemein weitgehend unabhängig voneinander sind. So kann z. B. in einem Medium von sehr großer innerer Reibung die kolloide Phase bereits grob dispers geworden sein, ohne daß jedoch eine merkliche Sedimentation beobachtet wird. Die Koagulationsgeschwindigkeit wird sich also aus den Geschwindigkeitsgrößen dieser Teilvorgänge zusammensetzen. Da aber, wie gesagt, engere Beziehungen speziell quantitativer Art zwischen diesen Einzelgeschwindigkeiten vollkommen fehlen, so erscheint eine eindeutige Messung der Koagulationsvorgänge ziemlich aussichtslos. Man wird nun geneigt sein, den beiden genannten Teilvorgängen eine sehr ungleiche Bedeutung für die Charakteristik

der Koagulationen beizumessen, und wird speziell in der Dispersitätsverringerng das wesentliche Moment sehen. Indessen ist doch zu beachten, daß in manchen Fällen, wie z. B. bei den Adsorptionskoagulationen (siehe S. 447), die Änderung in der Homogenität der Verteilung der primäre Vorgang ist, der die Dispersitätsverringerngen erst zur Folge hat. Immerhin besteht aber auch in den letzteren Fällen prinzipiell die Möglichkeit, den Fortschritt der Zustandsänderung durch Bestimmung des inzwischen erlangten Dispersitätsgrades zu bestimmen, wensschon experimentelle Methoden, welche dies auf direktem Wege gestatten, zurzeit nicht bekannt sind. Denn die Messungen etwa der Zunahme der Festigkeit, Zähigkeit usw. eines kolloiden Häutgens erstrecken sich auf die Feststellung sowohl der Konzentrationserhöhung als auch der Dispersitätsverringerng, ohne eine analytische Trennung der Einzelgeschwindigkeiten dieser Vorgänge zu ermöglichen.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, daß eine genauere qantitative Charakterisierung der Koagulationsvorgänge erst recht nur durch Feststellung von Geschwindigkeitsgleichungen oder -kurven, also nur auf kinetischem Wege möglich ist. Allerdings aber sind bisher derartige kinetische Methoden speziell für Koagulationserscheinungen so gut wie gar nicht ausgearbeitet worden, und ebenso wissen wir zurzeit nur sehr wenig über die Form dieser Geschwindigkeitskurven, von Geschwindigkeitsgleichungen natürlich ganz abgesehen. Die Versuche von C. E. Lineberger<sup>1)</sup>, die in der Absicht ausgeführt wurden, etwaige Analogien zwischen der Aufhebungsgeschwindigkeit von Übersättigungen in Molekulardispersoiden und der Koagulationsgeschwindigkeit kolloider Lösungen festzustellen, haben keinerlei allgemeinere Resultate ergeben. Die einzigen erfolgreichen kinetischen Versuche dieser Art scheinen die von G. Dreyer und O. Hanssen<sup>2)</sup> über die Geschwindigkeit der koagulierenden Lichtwirkungen auf Eiweißkörper verschiedener Art zu sein. Diese Autoren fanden, daß die

---

<sup>1)</sup> C. E. Lineberger, Journ. Am. Chem. Soc. 20, 375 (1898).

<sup>2)</sup> G. Dreyer und O. Hanssen, Compt. rend. 145, 564 (1907).



Koagulation, gemessen durch die Zunahme der Trübung, gemäß der Newtonschen Geschwindigkeitsformel resp. gemäß der „molekularen“ Gleichung chemischer Reaktionen verlief. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle aber sind bisher die Koagulationsprozesse durch Bestimmung von „Punkten“, z. B. Temperaturen, Konzentrationen, Beginn oder willkürlicher Grad der Trübung, Flockung in 24 Stunden, nach konstanter Zeit erlangtem Dispersitätsgrad usw. quantitativ charakterisiert worden. Unter diesen Methoden sind relativ die besten diejenigen, welche entweder indirekt durch Feststellung des Trübungsgrades oder auch durch Feststellung des Koagulationsstadiums, in welchem die kolloide Phase nicht mehr durch ein bestimmtes Filter geht<sup>1)</sup>, oder direkt auf optischem Wege die Teilchengröße ermitteln. Obschon qualitative ultramikroskopische und mikroskopische Beobachtungen von Koagulationsvorgängen häufig angestellt worden sind (schon H. Picton und S. E. Linder verwandten das Mikroskop zum Studium der Koagulationen), so scheinen quantitative Bestimmungen des Wachstums der Teilchengröße während der Koagulation noch nicht vorgenommen worden zu sein. Indessen muß darauf hingewiesen werden, daß z. B. bei Emulsoiden, wie des öfteren erörtert wurde, auch die optischen Methoden zuweilen versagen, und man hat daher an die Ausarbeitung der indirekten Wege zu schreiten (siehe hierzu § 32, c). Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei angedeutet, daß speziell eine Verwendung der innern Reibung bei Emulsoiden als Maß auch ihrer Koagulationsvorgänge hierfür besonders geeignet erscheint. Die Ausarbeitung derartiger quantitativer Methoden zur Bestimmung der Koagulationsvorgänge stellt ein außerordentlich interessantes und wichtiges Problem dar, dessen Lösung berufen erscheint, unsere Kenntnisse von den näheren Eigentümlichkeiten der Koagulationsprozesse wesentlich zu fördern.

*d) Literatur.* Die Literatur der Koagulationsvorgänge kann hier nicht im Zusammenhange mitgeteilt werden, da fast die

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Wilh. Ostwald-H. Freundlich, Z. f. physik. Chem. 44, 427 (1902).

meisten Arbeiten über Kolloide hierher gehörige Angaben enthalten. Es muß daher an Ort und Stelle auf die in Frage kommenden Arbeiten hingewiesen werden.

## § 86. Mechanische Koagulationen.

### I. Mechanische Koagulationen in zweiphasigen Systemen.

*a) Konzentrationskoagulationen.* Ohne Mitwirkung einer dritten Phase treten Koagulationsvorgänge auf zunächst bei teilweiser Entfernung des Dispersionsmittels eines stabilen Systems z. B. durch Verdampfung, Verdunsten, Einengung durch Ultrafiltration usw. Es handelt sich hier anscheinend um die Resultate von Sättigungsüberschreitungen (siehe § 36, c), vorausgesetzt, daß man die instabilisierenden Wirkungen elektrolytischer Verunreinigungen ausschalten kann (siehe § 60, b sowie § 87).

*b) Kinetische Koagulationen.* Eine zweite Möglichkeit, kolloide Systeme ohne Mitwirkung einer dritten Phase zu koagulieren, besteht in energischem Zentrifugieren derselben. Beispiele derartiger Koagulationswirkungen sind schon auf S. 152 genannt worden. Auch bei grob dispersen Systemen wie z. B. bei Aufschwemmungen von Blutkörperchen treten ganz analoge Verhältnisse auf. So zeigte H. Köppe<sup>1)</sup>, daß Blutkörperchen bei sehr energischem Zentrifugieren zu einer vollkommen durchsichtigen und makroskopisch heterogenen Masse verschmolzen, indem die ihnen anhaftende Flüssigkeit fast vollkommen verdrängt wurde. Man könnte der Ansicht sein, daß streng genommen auch hierzu eine dritte Phase, nämlich die Gefäßwand, nötig ist, indem diese einer weiteren Bewegung der zentrifugierten Teilchen Widerstand leistet und hierdurch erst die ausgesprochene lokale Konzentrationsänderung sowie die Dispersitätsverringering veranlaßt. Indessen kann möglicherweise auch schon unterwegs, durch die Annäherung der Teilchen sowie durch den Druck, den schneller

---

<sup>1)</sup> H. Köppe, Pflügers Arch. f. Physiol. 107, 183, 187 (1905).

bewegte Teilchen auf langsamer fortschreitende ausüben, Koagulation eintreten. Nähere Untersuchungen über diese Frage mit Hilfe von „fraktionierter“ Zentrifugierung wären von großem Interesse.

## II. Mechanische Koagulationen in Mehrphasensystemen.

### A. Die Koagulatoren sind nicht, wenig dispers bis kolloid.

*a) Mechanische Adsorptionskoagulationen.* Bei Einführung nicht oder nur wenig disperser bis kolloider Phasen treten die im vorigen Kapitel geschilderten Adsorptionsvorgänge an festen, flüssigen, gasförmigen Oberflächen ein. Wie ebenfalls dort schon mitgeteilt wurde, haben diese lokalen Konzentrationserhöhungen sehr häufig sekundäre Dispersitätsverringerungen zur Folge. Die Kombination dieser beiden Prozesse ergibt die hier in Frage kommenden Koagulationsvorgänge. Es brauchen daher auch keine weiteren Beispiele angeführt zu werden, da z. B. fast alle in § 81, a angeführten Adsorptionen, namentlich wenn sie in größerem Umfange auftreten, zu derartigen Koagulationen führen. Desgleichen gelten die obigen Erörterungen über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Phasen, der Temperatur usw., auch hier. — Bei den Koagulationsvorgängen infolge Einführung einer zweiten kolloiden Phase hat sich herausgestellt, daß etwaige mechanische Wirkungen vollständig in den Hintergrund treten gegenüber dem elektrischen Verhalten der kolloiden Phasen. Die gegenseitige Ausfällung von Kolloiden wird daher erst in § 88 besprochen werden.

### B. Die Koagulatoren sind molekulardispers und befinden sich gelöst im Dispersionsmittel.

#### *b) Koagulation durch Löslichkeitserniedrigung.*

1. Allgemeines. Es ist bekannt<sup>1)</sup>, daß ein Molekulardispersoid nicht unverändert bleibt, falls in demselben Dis-

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. die zusammenfassende Darstellung in V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitserniedrigung, Leipzig 1907.



persionsmittel ein zweiter, nicht mit dem ersten chemisch reagierender Stoff molekulardispers aufgelöst wird. Im speziellen wird seine Löslichkeit, d. h. die unter gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen maximal lösliche Menge fast regelmäßig verändert, meist herabgesetzt, in einigen Fällen aber auch erhöht. Löst man in einer molekulardispersen Lösung größere Mengen eines zweiten Stoffes aus, so treten die in der analytischen spez. organischen Chemie bekannten Erscheinungen des Aussalzens, Ausschüttelns usw. auf. Es ist nun von vornherein zu erwarten, daß in kolloiden Systemen, in denen die „Beziehungen“ zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, gleichgültig welcher Natur sie auch sein mögen, zweifellos nicht so enge oder fest wie in Molekulardispersoiden sind, in Gebilden, die m. a. W. weniger stabil als die letzteren sind, ganz entsprechende Erscheinungen auftreten werden. In der Tat bestätigt die Erfahrung durchaus diesen Schluß, und besonders (aber nicht ausschließlich) bei Emulsoiden finden wir eine große Zahl hierhergehöriger Koagulationsvorgänge.

2. Neutralsalzkoagulationen der Emulsoide. In der präparativen Eiweißchemie wird seit den Untersuchungen von Panum<sup>1)</sup> und Virchow<sup>2)</sup> zur Isolierung und Reinigung der Eiweißstoffe ein Koagulationsverfahren angewandt, das auf der Wirkung größerer Mengen zugesetzter Neutralsalze beruht. In Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, die weiter unten besprochen werden sollen, fällt das Eiweiß in Form von Tröpfchen aus, die entsprechend ihrer Zusammensetzung, Oberflächenspannung, inneren Reibung usw. zu verschiedenartigen Kapillarformen ev. auch zu zusammenhängenden Flüssigkeitsschichten verschmelzen (siehe S. 110, 260 usw.). Dieser Vorgang ist bei der Neutralsalzkoagulation grundsätzlich reversibel; beim Dialysieren oder bei entsprechender Verdünnung des Koagulators tritt der ursprüngliche hochdisperse und räumlich homogene Zustand wieder auf; das Eiweiß „geht wieder

---

<sup>1)</sup> Panum, Virchows Arch. f. Pathol. 4, 419 (1852).

<sup>2)</sup> Virchow, ibidem 6, 572 (1854).

in Lösung“. Allerdings muß betont werden, daß auch hier wie bei fast allen Zustandsänderungen langsame sekundäre Vorgänge eintreten, die die Geschwindigkeit des umgekehrten Vorganges allmählich herabsetzen können (vgl. insbesondere die Ausführungen von K. Spiro, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 4, 300, 904). Die Faktoren, welche diese interessanten Koagulationsprozesse bestimmen, sind nun besonders von F. Hofmeister<sup>1)</sup> und seinen Schülern, Kauder<sup>2)</sup>, Lewith<sup>3)</sup>, Wo. Pauli<sup>4)</sup>, K. Spiro<sup>5)</sup>, ferner von S. Posternak<sup>6)</sup>, R. Höber<sup>7)</sup> und vielen anderen<sup>8)</sup> aufgedeckt worden. Als wichtigste Resultate dieser sowohl für die Eiweißchemie als auch ganz besonders für die Lehre von der Salzwirkung auf Organismen fundamentalen Untersuchungen können folgende bezeichnet werden.

Zunächst betonte schon F. Hofmeister die „dynamische“ Natur dieser Koagulationsvorgänge, d. h. die Tatsache, daß je nach der angewandten Konzentration des Koagulators schnelle oder langsame und insbesondere vollständige oder unvollständige Fällung eintrat. Umgekehrt war es nicht möglich, genau einen Konzentrationspunkt des Koagulators zu bestimmen, bei welchem die Fällung eintrat. Vielmehr erwies sich die Unterscheidung einer Konzentration, bei der die Koagulation (mit merklicher Geschwindigkeit) begann, und einer höheren, bei

---

<sup>1)</sup> F. Hofmeister, Arch. f. exper. Path. 24, 247 (1887); 25, 1 (1888).

<sup>2)</sup> Kauder, ibidem 20, 411 (1886).

<sup>3)</sup> Lewith, ibidem 24, 1 (1887).

<sup>4)</sup> Wo. Pauli und Mitarbeiter, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 2, 1 (1902); 3, 225 (1903); 5, 27 (1904); 6, 233 (1905); 7, 531 (1906).

<sup>5)</sup> K. Spiro, ibidem 4, 300 (1903); 5, 276 (1905).

<sup>6)</sup> S. Posternak, Ann. de l'Inst. Pasteur 15, 85 (1901).

<sup>7)</sup> R. Höber, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 11, 35 (1907).

<sup>8)</sup> Wegen weiterer Literatur speziell über die Methodik der Eiweißfällungen muß auf die Lehrbücher der physiologischen und Eiweißchemie verwiesen werden. Von neusten Darstellungen sind zu nennen: P. Rona, Allg. Chemie der Eiweißkörper in Oppenheimer, Handb. d. Biochem. Jena 1909. 1, 226—273; S. B. Schryver, The general characters of Proteins. London 1909. 86 Seiten.

welcher die Fällung vollständig war, als notwendig. Diese Konzentrationen lagen zuweilen außerordentlich weit auseinander. So beginnt nach Kauder (l. c.) die Fällung von Globulin durch Ammoniumsulfat bei einer Konzentration des letzteren von 24,29 % und endet bei einer solchen von 36,46 %; bei der Fällung desselben Körpers durch Kaliumazetat liegen nach Lewith die Grenzen zwischen 17,6 und 35,2 % usw. Es ist kaum möglich, die Notwendigkeit „dynamischer“ Methoden zur Bestimmung der Koagulationsvorgänge deutlicher zu demonstrieren als durch Angabe derartiger Zahlen. — Erwähnt sei, daß allgemein die Konzentration des Koagulators um so kleiner wird, je konzentrierter das betreffende Emulsoid selbst ist.

Sodann ergab sich im Verlaufe dieser Untersuchungen eine interessante Parallele zwischen der Ausfällbarkeit (gemessen durch die zur vollständigen Fällung nötige Konzentration) und dem „Molekulargewicht“, im kapillarchemischen Sinne, dem Dispersitätsgrad der betreffenden Eiweißstoffe. So fand z. B. Wenz<sup>1)</sup>, daß die Peptone, Spaltprodukte der Eiweißkörper, die entsprechend ihrem Diffusionsvermögen usw. als Übergangssysteme zwischen Kolloiden und Molekulardispersoiden charakterisiert werden können, nicht mehr durch Ammoniumsulfat, das sonst alle Eiweißkörper zu fällen pflegt, koaguliert werden können. Weiterhin zeigte sich, daß man aus einem Gemisch verschiedener Eiweißkörper die einzelnen Stoffe durch allmähliche Konzentrationserhöhung des Koagulators nacheinander ausfällen kann (fraktionierte Neutralsalzfällung), und daß die Reihenfolge des Ausfallens resp. die zur vollständigen Koagulation nötigen Konzentrationen in erster Annäherung im umgekehrten Sinne wie die „Molekulargewichte“ der fraktionierten Stoffe variierten. So wird aus einer Blutserumlösung durch Zusatz von ca. 35 % Ammoniumsulfat erst das Globulin, bei 70—80 % sodann das Albumin ausgefällt, während etwa vorhandene Albumosen überhaupt nicht koagulieren. Daß aber das Globulin ein höheres „Molekulargewicht“ resp.

---

<sup>1)</sup> Wenz, Z. f. Biologie 22, 1 (1886).



einen geringeren Dispersitätsgrad als spez. das Albumin besitzt, geht u. a. aus der unverhältnismäßig größeren Schwierigkeit, das erstere als das zweite zur Kristallisation zu bringen, hervor. Es ist gegen diesen wichtigen Zusammenhang zwischen Dispersitätsgrad und Stabilität gegenüber Neutralsalzwirkungen gelegentlich die Tatsache angeführt worden, daß nach den Untersuchungen von E. Fischer und E. Abderhalden<sup>1)</sup> auch Polypeptide von relativ einfacher chemischer Zusammensetzung durch Neutralsalze fällbar sind, so daß die genannten und andere Autoren einen allgemeineren Zusammenhang zwischen „Molekulargewicht“ und Aussalzbarkeit in Abrede stellen und Eigentümlichkeiten der chemischen Konstitution für diese Beziehungen verantwortlich machen. Indessen ist zu beachten, daß die Kompliziertheit der chemischen Zusammensetzung nicht gleichbedeutend ist mit der physikalischen Eigenschaft ihres Dispersitätsgrades, welche hier in Betracht gezogen wird, da ja bekanntlich auch sehr einfach zusammengesetzte Stoffe kolloiden und emulsoiden Zustand annehmen können und dann aussalzbar werden (siehe S. 322ff.; auch andere relativ einfachere Emulsoide als Eiweißstoffe z. B. die Seifen können durch Neutralsalze ausgesalzen werden, siehe S. 110). Immerhin soll nicht die Existenzmöglichkeit spezifischer, d. h. vom Dispersitätsgrade der zu koagulierenden Phase relativ unabhängiger Neutralsalzfällungen bestritten werden (siehe den folgenden Abschnitt). Es folgt indessen schon aus den Erörterungen des § 59, a über den allgemeinen Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Stabilität kolloider Systeme, daß eine derartige allgemeine Beziehung vorhanden sein muß.

Vielleicht am wichtigsten erwiesen sich als Faktoren der Neutralsalzkoagulation die Beziehungen zwischen der Fällungskraft der Salze (ihrer zur vollständigen Koagulation nötigen Konzentrationen) und der Natur ihrer Ionen. Berücksichtigt man zunächst die Koagulationsvorgänge nativer, d. h. neutraler bis

---

<sup>1)</sup> E. Fischer und E. Abderhalden, Sitz.-Ber. d. pr. Ak. d. Wiss. Berlin 30, 1907; auch Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3714 (1907).

schwach alkalischer Eiweißlösungen, so ergaben die Arbeiten von F. Hofmeister und seinen Schülern sowie insbesondere die von Wo. Pauli folgende Reihenfolgen in bezug auf die Fällungskraft der Ionen. Die Fällungskraft der Anionen nimmt zu in der Reihenfolge:  $\text{CNS}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{Cl}'$ , Azetat'',  $\text{HPO}_3'$ ,  $\text{SO}_4''$ , die der Kationen in der Reihenfolge  $\text{NH}_4'$ ,  $\text{K}'$ ,  $\text{Na}'$ ,  $\text{Li}''$ . Dies sind die bekannten, für die Zustandsänderungen der Kolloide sowohl als auch für die Eigenschaften der Molekulardispersoide so außerordentlich wichtigen Hofmeister-schen Ionenreihen, welche durch diese Untersuchungen über die Neutralsalzfällung der Eiweißstoffe zum ersten Male in die Kolloidchemie eingeführt wurden (siehe § 55). Pauli zeigte weiterhin, daß die beiden Ionen eines Salzes unabhängig voneinander ihre Wirkungen ausübten, so daß diese Erscheinungen zu der großen Klasse der additiven Ionenwirkungen gezählt werden können. Ja es stellte sich heraus, daß einige Ionen (z. B.  $\text{CNS}'$ ,  $\text{J}'$  usw.) statt zu fällen, im Gegenteil die Fällungswirkung anderer Ionen hemmten, m. a. W. lösend auf Eiweiß einwirkten, so daß sich die Fällungswirkung eines Salzes oder eines Salzgemisches aus den zuweilen antagonistisch wirkenden Einzeleinflüssen der Ionen zusammensetzte. Es sei an dieser Stelle auch auf die Möglichkeit spezifischer Neutralsalzfällungen hingewiesen. So gibt S. J. Levites<sup>1)</sup> an, daß Dextrinlösungen ausschließlich durch Sulfate koaguliert werden sollen.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen Paulis sowie durch die Arbeiten von S. Posternak und R. Höber zeigte sich nun ein sehr merkwürdiger Einfluß der Reaktion der Eiweißlösungen auf die genannten Reihen von Ionenwirkungen. Es war schon früher bemerkt worden, daß bei verschiedenen Eiweißlösungen gelegentlich Unregelmäßigkeiten resp. Umstellungen einzelner Glieder der Ionenreihen vorkamen, ohne daß ein zureichender Grund für dies Verhalten angegeben werden konnte. Wie S. Posternak (l. c.) zuerst fand, kehrte sich nun sowohl die Anionen- als auch die Kationenreihe

---

<sup>1)</sup> S. J. Levites, Koll.-Zeitschr. 3, 149 (1908).

um, je nachdem ob man die Fällungswirkungen auf ausgesprochen alkalische oder ausgesprochen sauer reagierende Eiweißlösungen untersucht. R. Höber (l. c.), der die neueste und eingehendste Untersuchung über diese interessante Erscheinung angestellt hat, findet bei saurer Reaktion die Reihenfolgen  $\text{Cs}^{\cdot\cdot} < \text{Rb}^{\cdot\cdot} < \text{K}^{\cdot} < \text{Na}^{\cdot} > \text{Li}^{\cdot}$  und  $\text{SO}_4^{\cdot\cdot} > \text{Cl}' > \text{Br}' > \text{J}'$ , bei alkalischer Reaktion umgekehrt  $\text{Li}^{\cdot} > \text{Na}^{\cdot} > \text{K}^{\cdot} > \text{Rb}^{\cdot\cdot} > \text{Cs}^{\cdot\cdot}$  und  $\text{J}' > \text{Br}' > \text{Cl}' > \text{SO}_4^{\cdot\cdot}$ . In analoger Weise wie Ansäuerung wirkten nach Wo. Pauli die Erdalkalisalze (Ca-, Ba- und Sr-Salze); auch hier ist die Reihenfolge der Ionenwirkungen umgekehrt wie die in alkalischen Eiweißlösungen. Auffällig erscheint es, daß die genannte Reihenfolge nach Pauli auch erhalten bleibt, wenn man die Erdalkalifällung in alkalischer Lösung vornimmt.<sup>1)</sup>

Das experimentelle Resultat dieser Untersuchungen charakterisiert die bei annähernd neutraler Reaktion gelegentlich auftretenden unregelmäßigen Ionenreihen also als Übergangsreihen zwischen den bei ausgesprochener Reaktion vorhandenen Endreihen der Ionenwirkungen. Was nun die Theorie dieser überaus interessanten Erscheinungen anbetrifft, so sei zunächst an die in § 22, b und § 49, b beschriebene Tatsache erinnert, daß native Eiweißkörper wie viele andere typische Emulsoide im Gegensatz zu den Suspensoiden keine oder nur eine sehr geringfügige elektrische Ladung zeigen, daß ihnen jedoch durch Zusatz speziell von  $\text{H}^{\cdot}$ - und  $\text{OH}'$ -Ion eine solche erteilt werden kann. Es liegt nahe, auch den Einfluß der Reaktion auf die Neutralsalzwirkungen auf elektrische Veränderungen der Eiweißphase zurückzuführen, und in der Tat zwingen eine ganze Reihe von Gründen geradezu zu diesem Schlusse. Da aber zu einer angemessenen Darstellung des elektrischen Einflusses der Reaktion die Kenntnis der einfacheren elektrischen Koagulationsvorgänge, wie sie uns bei der Elektrolytfällung von Suspensoiden entgegentreten, not-

---

<sup>1)</sup> Über eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens siehe Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr. 5, 27 (1903); ferner J. Billitzer, Z. f. physik. Chem. 51, 155 (1905).



wendig ist, so kann diese Theorie erst später gegeben werden (siehe § 88). Von den Eigentümlichkeiten dieser elektrischen Koagulationen sei hier nur die Tatsache angeführt, daß sie in der Regel irreversible Prozesse sind. In ganz entsprechender Weise fand auch Wo. Pauli (l. c.), daß namentlich bei etwas höheren  $H^+$ -Konzentrationen sämtliche Neutralsalze irreversibel fällten. Nur sei hervorgehoben, daß das Prinzip der Neutralsalzfällung der Eiweißkörper nicht grundsätzlich und notwendigerweise mit elektrischen Vorgängen verknüpft ist, da auch Wo. Pauli<sup>1)</sup> elektrisch neutrales Eiweiß durch Neutralsalze gefällt hat. —

Schließlich muß betont werden, daß nicht nur Eiweißkörper, sondern auch andere Emulsoide durch Neutralsalze in größeren Konzentrationen koaguliert werden können. So werden z. B. bei der Seifenfabrikation<sup>2)</sup> derartige Fällungen besonders mit NaCl in großem Maßstabe ausgeführt.

3. Koagulation von Emulsoiden durch Nichteletrolyte. Auch Nichteletrolyte z. B. Alkohole, Azeton, Chloroform usw. vermögen in höheren Konzentrationen Emulsoide spez. Eiweißkörper zu fällen. Diese ebenfalls schon lange bekannten Koagulationen wurden in neuerer Zeit durch T. S. Brunton und S. Martin<sup>3)</sup>, E. Salkowski<sup>4)</sup>, Fr. Krüger<sup>5)</sup>, K. Spiro<sup>6)</sup> u. a. Es ist dabei scharf zu unterscheiden zwischen der Adsorptionskoagulation dieser Stoffe an den Oberflächen dieser Flüssigkeiten, welche bei Überschreitung der Sättigung im Dispersionsmittel auftreten (siehe S. 452) und den Koagulationen durch gelöste Nichteletrolyte, die hier in Frage kommen. Auch anorganische Emulsoide wie z. B. Eisenhydroxyd-sol werden durch Alkohole koaguliert (K. Spiro). Für die

---

<sup>1)</sup> Wo. Pauli, *ibid.* 7, 531 (1906).

<sup>2)</sup> Siehe F. Goldschmidt, *Koll.-Zeitschr.* 2, 193, 227 (1908); auch F. Merklen, *Die Kernseifen usw.* Halle 1908.

<sup>3)</sup> T. S. Brunton und S. Martin, *Journ. of physiol.* 12, 1 (1894).

<sup>4)</sup> E. Salkowski, *Z. f. physiol. Chem.* 31, 329 (1900).

<sup>5)</sup> Fr. Krüger, *Z. f. Biologie* 41, 341 (1901); Hofmeisters *Beitr. z. chem. Physiol.* 3, 67 (1903).

<sup>6)</sup> K. Spiro, *Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol.* 4, 300 (1904).

Theorie der Nichtelektrolytfällung der Emulsoide ist von Wichtigkeit der Befund von Wo. Pauli (l. c.), daß auch elektrolytfreies und infolgedessen elektrisch neutrales Eiweiß durch Alkohol gefällt wird.

Über die Koagulation von Suspensoiden durch größere Zusätze von Nichtelektrolyten, Vorgänge, die mit großer Wahrscheinlichkeit elektrischer Natur sind, vgl. § 87.

4. Theorie der mechanischen Koagulationen durch molekulardisperse Phasen. Bereits zu Eingang dieses Abschnittes (S. 453) wurde auf die offenkundige Analogie hingewiesen, die zwischen den Erscheinungen der Löslichkeitsbeeinflussung speziell -erniedrigung und den hier besprochenen mechanischen Koagulationsvorgängen besteht. Es fragt sich nun, ob es sich hier um eine äußere Ähnlichkeit zweier sonst prinzipiell verschiedener Vorgänge handelt, oder ob tiefer liegende Beziehungen vorhanden sind. In der Tat ist diese Frage auch von verschiedenen Forschern verschieden beantwortet worden. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Analogien zwischen beiderlei Erscheinungen zeigt aber folgendes:

Zunächst sind sowohl die Erscheinungen der Löslichkeitserniedrigung molekulardisperser Stoffe durch gleichdisperse andere<sup>1)</sup> als auch die Neutralsalzkoagulationen reversibel. Für beiderlei Vorgänge gilt indessen die Beschränkung, daß die Fähigkeit eines Niederschlags den molekulardispersen oder kolloiden Zustand wieder anzunehmen, bei längerem Stehen in Berührung mit dem Dispersionsmittel merklich abnimmt. Für die Eiweißfällung ist dies bereits oben angegeben worden; es sei als ein besonders prägnantes Beispiel die Fällung mit Lithiumsalzen genannt. Diese sind nach Wo. Pauli (l. c.) nur in den ersten Augenblicken vollkommen reversibel; die Niederschläge werden bereits nach einigen Stunden „unlöslich“. Ganz Entsprechendes gilt aber auch für die Niederschläge molekulardisperser Phasen. Es sei erinnert an das allmähliche

---

<sup>1)</sup> Bezüglich der Löslichkeitserniedrigung von Molekulardispersoiden vgl. das öfteren zitierte zusammenfassende Werk von V. Rothmund, Löslichkeit usw. Leipzig 1906.

Größerwerden von Niederschlägen und die hierdurch bedingte Abnahme nicht nur der Lösungsgeschwindigkeit, sondern der Löslichkeit selbst (vgl. V. Rothmund l. c. 109), oder an das allmähliche Unlöslichwerden des Schwefels bei wiederholter Fällung.<sup>1)</sup> Weiterhin hat sich „das wichtige Resultat gezeigt, daß der Vorgang (der molekulardispersen Löslichkeitserniedrigung), wenigstens der Hauptsache nach, von der Natur des auszusalzenden indifferenten Stoffes nicht abhängt“ (V. Rothmund l. c. 149). Dasselbe gilt, wie oben berichtet wurde, für die Neutralsalzkkoagulation der Emulsoide. Sodann hat sich aus den Untersuchungen einer großen Reihe von Forschern über die Löslichkeitserniedrigung sehr verschiedener molekulardisperser Stoffe<sup>2)</sup>, speziell durch Neutralsalze, eine additive Ionenwirkung ergeben. Die beobachteten Reihenfolgen sind für Anionen:  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{NO}_3'$ , für die Kationen  $\text{Na}'$ ,  $\text{K}'$ ,  $\text{Li}'$ ,  $\text{NH}_4'$  usw. (Rothmund (l. c.), m. a. W. abgesehen von geringfügigen Umstellungen, dieselben wie die für die Fällungskraft auf Emulsoide. Sowohl Elektrolyte als auch Nichtelektrolyte sind bei beiden Erscheinungsarten wirksam.

Es ist gelegentlich gegen diese Analogisierung eingewendet worden, daß bei der Löslichkeitserniedrigung von Molekulardispersoiden schon relativ kleine Zusätze erhebliche Löslichkeitsänderungen hervorrufen können, während zur Neutralsalzkkoagulation der Emulsoide erhebliche Zusatzkonzentrationen nötig sind. Dem ist entgegenzuhalten, daß es sich bei letzteren Vorgängen ja gar nicht um Einflüsse auf die maximale kolloide Löslichkeit des betreffenden Stoffes in Wasser handelt, da ja in der Regel nur verdünnte Eiweißlösungen benutzt werden. Es sind m. a. W. die Neutralsalzfällungen nur zu vergleichen mit den Aussalzerscheinungen, wie sie in relativ verdünnten molekulardispersen Lösungen hervorgerufen werden, Vorgänge, die ebenfalls viel größerer Zusatzkonzentrationen bedürfen. Im übrigen nehmen ja auch die zur Fällung

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 2, 456.

<sup>2)</sup> Siehe die Literatur in Rothmund, l. c.



der Emulsoide nötigen Konzentrationen ab bei steigender Kolloidkonzentration.

Sodann sei darauf hingewiesen, daß, wie auf Seite 458 mitgeteilt wurde, einige Salze und Ionen fällungshemmende resp. lösende Wirkungen haben. Auch dafür sind Analoga bei den Neutralsalzwirkungen auf Molekulardispersoide bekannt, ja es ergibt sich sogar gelegentlich eine Identität zwischen den in beiden Fällen löslichkeitserhöhenden Ionen.<sup>1)</sup> Die interessanteste hierhergehörige Analogie aber besteht in dem Verhalten, daß es sowohl Emulsoide wie Molekulardispersoide gibt, die in zwei bestimmten Lösungsmitteln allein unlöslich resp. wenig löslich sind, von einem Gemisch derselben aber weitgehende Löslichkeit zeigen. So ist das Zein, ein Eiweißkörper des Mais, sowohl in reinem Wasser als auch in reinem Alkohol unlöslich, außerordentlich leicht dagegen in Gemischen dieser Flüssigkeiten<sup>2)</sup>. Genau das gleiche Verhalten zeigen Stoffe wie Azetanilid, Phenylthioharnstoff usw. (siehe Rothmund l. l. 141), die ebenfalls in Wasser und Alkohol allein unlöslich, in Gemischen derselben aber sehr erheblich löslich sind. In beiden Fällen kann durch Vermehrung der einen Komponente Ausfällung hervorgerufen werden.

Obgleich schon die angeführten Parallelen mit demonstrativer Deutlichkeit die engste Verwandtschaft beider Erscheinungen dartun, soll doch darauf hingewiesen werden, daß man eine vollständige Identität von vornherein gar nicht erwarten kann. Denn es wäre ohne Beispiel in der physikalischen Chemie disperser Systeme, das zunächst die große Verschiedenheit des Dispersitätsgrades in Emulsoiden und Molekulardispersoiden vollkommen ohne Einfluß auf die Zustandsänderungen dieser Systeme ist. Sodann können offenbar im engeren Sinne Emulsoide nur mit der Löslichkeitserniedrigung molekulardisperser Flüssigkeitsgemische verglichen werden. Es ist nun von großem Werte, daß auch Systeme

---

<sup>1)</sup> S. J. Levites, Koll.-Zeitschr. 2, 168 (1907).

<sup>2)</sup> Siehe die neuere eingehendere Arbeit von G. Galeotti und G. Giampalmo, Koll.-Zeitschr. 3, 117 (1908).

bekannt sind, welche Übergangsstadien zwischen diesen zwei Klassen von Dispersoiden darstellen, nämlich die des öfteren genannten „kritischen Flüssigkeitsgemische“. Indessen ist auf die wichtigen Analogien zwischen der Wirkung von Neutralsalzen auf diese Systeme und den hier behandelten Eiweißfällungen bereits in § 22, b, 7 (speziell S. 113) eingegangen worden, so daß der Hinweis hier genügen möge.

Gelangen wir also auf Grund dieser Betrachtungen zu dem Schluß, daß es sich sowohl bei der Löslichkeitserniedrigung der Molekulardispersoide als auch bei der Neutralsalzfällung der Emulsoide um dieselben prinzipiellen Vorgänge handelt, so bleibt doch die Frage nach der näheren Dynamik beider Erscheinungen offen. Es muß nun gleich von vornherein hervorgehoben werden, daß eine befriedigende Theorie dieser Neutralsalzfällungen z. Z. nicht vorhanden ist. Denn offenbar wird der Einblick in diese Vorgänge durch die Annahme einer „dispersionsmittelentziehenden Kraft“ des Zusatzes (O. Nasse<sup>1</sup>), F. Hofmeister l. c. usw. nicht erheblich gefördert, namentlich da berücksichtigt werden muß, daß diese Kraft keineswegs parallel mit der „Hygroskopizität“ der betreffenden Molekulardisperiode variiert. Die neueren Autoren (z. B. R. Höber, L. Michaelis u. a.) sehen in der Annahme von Komplexen zwischen den dispersen Teilchen (Kolloiden, Molekülen, Ionen) und dem Dispersionsmittel in wässrigen Systemen, also in der Annahme von Hydraten in Lösung, einen notwendigen Bestandteil jeder Theorie dieser Fällungen. Diese Theorie setzt vielleicht als wesentlichstes Moment die Existenz von stetig variierender Zusammensetzung dieser Komplexe von Gelöstem und Lösungsmittel voraus, und sieht in den Einflüssen von Zusätzen eine Änderung dieser Zusammensetzung, insofern als die zugesetzten Phasen das Dispersionsmittel auf Kosten der ursprünglich gelösten Phase an sich ziehen. In der Tat hat diese Auffassung viel für sich, namentlich in Anbetracht der auf S. 265 angegebenen Parallelen der Löslichkeitserniedrigung mit andern physikalisch-chemischen Eigenschaf-

---

<sup>1</sup>) O. Nasse, Pflügers Arch. f. Physiol. 41, 504 (1887).

ten molekular- und iondisperser Systeme, die ebenfalls mit dieser in der letzten Zeit überaus eifrig diskutierten „Hydrattheorie“ vielfach ungezwungen verknüpft werden können.<sup>1)</sup> Indessen kann man noch eine andere Auffassung geltend machen, die zwar im allerengsten Zusammenhang mit der Hydrattheorie der hier betrachteten Erscheinungen steht, vor ihr jedoch den Vorzug hat, daß sie an Vorgänge anknüpft, die einer direkten Beobachtung und Messung zugänglich sind. Denn es muß hervorgehoben werden, daß alle Schlüsse auf den Umfang und den Gang dieser „Komplexbildung“ einstweilen nur auf indirektem Wege, auf Grund der Variationen von Eigenschaften, welche man sich am engsten mit der Hydratation verknüpft denkt, gezogen werden können. Man vergegenwärtige sich nun aber den Fall, daß der Löslichkeitserniedrigende Zusatz nicht ein Molekulardispersoid, sondern ein gröberes Dispersoid, etwa ein emulsoides z. B. auch quellbares Kolloid ist. In derartig kombinierten Systemen treten nun aber mitunter Vorgänge auf, die eine überraschende Ähnlichkeit mit den hier beschriebenen der „Lösungsmittelentziehung“ haben, nämlich die in § 81, B beschriebenen Erscheinungen der „negativen Adsorption“. Auch bei den negativen Adsorptionen wird ja einem dispersen System das Dispersionsmittel entzogen und eine konzentriertere Lösung zurückgelassen. Man kann sich nun vorstellen einerseits, daß diese Komplexe von stetiger Zusammensetzung Adsorptionsverbindungen speziell Adsorptionshydrate von analogen Eigenschaften sind, wie sie van Bemmelen untersucht hat (siehe § 77, b) sowie andererseits, daß die Zersetzung dieser Verbindungen in Gegenwart einer anderen gleichfalls adsorbierenden Phase (dem Zusatz) den Gesetzen gehorcht, welche für die Erscheinungen der negativen Adsorption gelten. Indessen soll hier der Hinweis auf die Möglichkeit einer solchen Auffassung genügen.<sup>2)</sup>

---

<sup>1)</sup> Siehe über diese Theorie z. B. E. Baur, Von den Hydraten in wässriger Lösung. Stuttgart 1903; auch K. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte. Stuttgart 1905.

<sup>2)</sup> Ausführlich, zum Teil auch rechnerisch, wird diese Frage bei Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie.



5. Gelatinierung und Neutralsalzfällung der Emulsoide. Die Neutralsalzfällung der Emulsoide setzt sich definitionsgemäß aus zwei Einzelsvorgängen zusammen, von denen als der charakteristischere die Dispersitätsverringering der dispersen Phase (einschließlich der für alle Zustandsänderungen der Emulsoide eigentümlichen Änderung ihrer Zusammensetzung) ist. Nun muß aber daran erinnert werden, daß gemäß den Ausführungen in § 73 auch die Gelatinierung eine Dispersitätsverringering mit paralleler „Entmischung“ der Phasen ist, und es entsteht die Frage nach den Beziehungen zwischen beiden Vorgängen.<sup>1)</sup> Neben dem gemeinsamen genannten Merkmal ergeben sich nun sofort eine ganze Reihe Verschiedenheiten zwischen beiden Erscheinungen. Die Gelatinierung führt zu einem dispersen, räumlich homogenen System, die Koagulation (in typischen Fällen) zur Entstehung makroheterogener Systeme, ohne gleichmäßige Verteilung der früheren dispersen Phase. Vor allen findet die Gelatinierung in zweiphasigen Systemen statt, während bei der Neutralsalzkogulation zum mindesten drei Phasen mitwirken. Sodann aber, und das erscheint als das wesentlichste äußere Unterscheidungsmerkmal, wird bei gegebener Konzentration des Emulsoids die Gelatinierung durch Entzug von Wärme hervorgerufen, während bei der Neutralsalzfällung offenbar eine ganz andere Energiequelle, nämlich eingeführte mechanische Energie die zur Dispersitätsverringering führende freie Oberflächenenergie erster Art liefert. Schließlich ist auch bei der Koagulation die Entmischung der beiden Phasen eine ungleich weitgehendere als bei der Gelatinierung, da ja bekanntlich bei geeigneten Koagulationsmitteln z. B. Eiweiß in annähernd festem Zustande ausfallen kann. Man kann diese radikale Entmischung auch bei Gallerten vornehmen, indem man z. B.

---

handelt in Wo. Ostwald, Unters. zur Theorie der Oberflächen- und Volumenergien (noch in Vorbereitung).

<sup>1)</sup> Siehe über diese Beziehungen Wo. Pauli und P. Rona, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 2, 1 (1902); Wo. Pauli, Bezieh. d. Kolloidchemie z. Physiol. Leipzig 1906; R. Höber, Physik. Chem. d. Zelle, 2. Aufl. Leipzig 1906, 254.

nach dem Vorgange Bütschlis Gelatine mit Alkohol „entwässert“ usw. (siehe S. 373) oder nach Wo. Pauli (l. c.) mit Kochsalz behandelt. Auch hier werden gröbere Strukturen, m. a. W. Dispersitätsverringerungen hervorgerufen, und man findet in diesem Sinne in der Literatur die Angabe, daß auch Gallerten koaguliert werden können. Es ergeben sich also so viele Unterschiede zwischen beiderlei Erscheinungen, daß man nicht erstaunt sein kann, wenn z. B. nach den Untersuchungen von Wo. Pauli und P. Rona (l. c.) auch Zusätze verschieden auf Gelatinierung und Fällung wirken. Man wird also mit Wo. Pauli eine weitgehende Analogisierung dieser Vorgänge als nicht begründet bezeichnen müssen.

6. Gewöhnungserscheinungen bei der mechanischen Koagulation der Emulsoide. Von R. Höber und D. Gordon<sup>1)</sup> ist gefunden worden, daß die Geschwindigkeit, mit der ein koagulierendes Neutralsalz zu Eiweiß- und Gelatinelösungen hinzugesetzt wird, von beträchtlichem Einfluß auf die Vollständigkeit der Fällung ist. Und zwar wird bei plötzlichem Zusatz ein und derselben Salzmenge bei weitem mehr ausgefällt als bei allmählichem. Die zur vollständigen Koagulation nötige Salzkonzentration steigt m. a. W. bei langsamer Zugabe. Diese interessanten Tatsachen stehen offenbar in vollkommener Analogie zu den von W. M. Bayliß beobachteten Gewöhnungserscheinungen bei Adsorptionsvorgängen (siehe S. 411).

## § 87. Elektrische Koagulationen.

### *Allgemeines.*

Es ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß auch durch Umwandlung nichtmechanischer Energie freie Oberflächenenergie erster Art in einem Dispersoid entstehen kann, und von dem Betrage, der eine Koagulation des Systems veranlaßt. In ganz besonderem Maße ist nun die elektrische

---

<sup>1)</sup> R. Höber und D. Gordon, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 5, 432 (1904).

Energie zu derartigen Umwandlungen befähigt, ja die elektrische Energie scheint nächst den mechanischen Oberflächenenergien bei weitem die wichtigste Rolle bei allen Vorgängen in kolloiden Systemen zu spielen. Offenbar hängt dies zusammen mit der bereits oben erörterten Tatsache (siehe § 27, c), daß die meisten elektrischen Erscheinungen an und für sich an Oberflächen sich abspielen, daß bei der Charakteristik der Kolloide als disperse Systeme eine ganz besondere Gelegenheit für ihr Auftreten gegeben ist. Es wurde ebenfalls schon oben auf die Konsequenz dieses Zusammenhanges zwischen Dispersitätsgrad und der Rolle elektrischer Energie hingewiesen, und darauf aufmerksam gemacht, daß die höchstdispersen Teilchen, die je von der Wissenschaft postuliert wurden, gerade die nur aus elektrischer Energie „bestehenden“ Elektronen sind (siehe hierzu S. 141).

Versuchen wir uns die Möglichkeiten zu vergegenwärtigen, auf welche Weise elektrische Energie zu radikalen Dispersitätsverringerungen und den diese Vorgänge begleitenden Erscheinungen führen kann, so stoßen wir auf eine große Mannigfaltigkeit der Wirkungsweisen. Dies ist von vornherein erklärlich, wenn man sich an die in § 47 beschriebenen Möglichkeiten der Entstehung von elektrischen Oberflächenpotentialen und an die entsprechend große Zahl möglicher Variationen dieser Spannungen erinnert. In ganz entsprechender Weise finden wir aber auch eine große Zahl elektrischer Koagulationstheorien verschiedenen Charakters, nur mit dem Unterschied, daß diese Theorien in der Regel ähnlich wie die allgemeinen Koagulationstheorien überhaupt (siehe S. 28) versuchten, alle elektrischen Koagulationsvorgänge auf eine einzige Wirkungsweise elektrischer Energie zurückzuführen. Die betonte Mannigfaltigkeit möglicher Entstehungsweisen elektrischer Oberflächenpotentiale sowie die Überlegung, daß elektrische Energie sowohl zu primären Dispersitätsverringerungen als auch zu primären Dislokationen der dispersen Phase (elektrische Adsorption) führen kann, so daß man von vornherein elektrische Konzentrations- und Dispersitätskoagulationen (siehe S. 447) erwarten kann, zeigt indessen schon das irrtümliche dieser Auf-



fassung. Im speziellen werden die folgenden Abschnitte die Verschiedenartigkeit elektrischer Koagulationsvorgänge zur Genüge demonstrieren.

Weiterhin verhalten sich nun Suspensioide und Emulsioide verschieden gegenüber elektrischen Koagulationswirkungen, und zwar anscheinend aus folgenden Gründen. Es ergibt sich ganz allgemein aus der Erörterung der Faktoren, welche das Entstehen einer Potentialdifferenz veranlassen können, daß die letztere um so größer sein wird, je ausgeprägter die betreffende Oberfläche ist, d. h. je mehr physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften hier eine sprunghafte Änderung erleiden. Man vergegenwärtige sich ein System aus einer festen und einer flüssigen Phase sowie ein solches aus zwei gegenseitig begrenzt löslichen Flüssigkeiten, die außerdem beide eine und dieselbe dritte Phase gelöst halten. Man wird daher im allgemeinen bei Suspensoiden nicht nur überhaupt ausgesprochenere elektrische Erscheinungen erwarten, als bei Emulsoiden (siehe § 49, b), sondern man kann von vornherein vermuten, daß auch elektrische Koagulationen bei Emulsoiden für gewöhnlich selten sein werden. In der Tat bestätigt, wie aus den folgenden Abschnitten hervorgehen wird, die Erfahrung durchaus diesen Schluß. Um so interessanter gestalten sich dann aber die Übergangserscheinungen, die Systeme mit einer Mittelstellung zwischen Suspensoiden und Emulsoiden zeigen, sowie weiterhin die Eigentümlichkeiten, welche Gemische beiderlei Systemarten gegenüber elektrischen Koagulationswirkungen zeigen (siehe die folgenden Abschnitte).

## I. Koagulationen elektrostabiler Kolloide durch Entziehung ihrer Ladung. Indirekte elektrische Koagulation.

*a) Allgemeines.* In § 58, e wurde erörtert, daß die Stabilität eines Kolloids, besonders die der Suspensioide unter Um-

---

<sup>1)</sup> In einer eben erschienenen Arbeit macht W. C. M. Lewis (Koll.-Zeitschr. 4, 211, 1909) die Mitteilung, daß er auch bei einer typischen Emulsion eine elektrische Ladung der dispersen Phase von

ständen wesentlich von seiner elektrischen Ladung abhängt, insofern als eine Potentialdifferenz zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel in elektrostatischer Weise sowohl die Bewegungen der Teilchen als auch ein Verschmelzen derselben hindert. Es ist nun die Möglichkeit vorhanden, Kolloide, deren Stabilität zum größeren Teile auf dem Vorhandensein dieser Potentialdifferenz beruht, und die man daher als elektrostabile Kolloide bezeichnen kann, dadurch zu koagulieren, daß man ihnen ihre Ladung entzieht und sie dadurch dem Einfluß der vorher kompensierten instabilisierenden Faktoren (freie, positive Oberflächenspannung, Übergewicht usw.) aussetzt. Bei stetiger Herabsetzung der Potentialdifferenz, etwa durch stetigen Zusatz einer Flüssigkeit von niedrigerer Dielektrizitätskonstante<sup>1)</sup> würde also im isoelektrischen Punkte die günstigste Gelegenheit für eine Koagulation auftreten (W. B. Hardy<sup>2)</sup>, G. Bredig<sup>3)</sup>). Es ist indessen zu beachten, daß auf Grund der hier erwogenen elektrischen Wirkungsweise nicht die elektrische Energie die zur Koagulation nötige Arbeit leistet, sondern daß es sich durch Entziehung der Ladung nur darum handelt, vorhandene positive Oberflächenspannung frei zu machen oder die Umwandlung anderer Energiearten in Oberflächenenergie erster Art zu ermöglichen. So würde bei einem kolloiden System, das von vornherein wegen des großen Dichteunterschiedes seiner Phasen instabil ist und nur durch das Vorhandensein der elektrischen Ladung seiner dispersen Phase Beständigkeit erlangt hat, bei der Neutralisation die entstehende kinetische Energie die zur Koagulation nötige Arbeit liefern usw. Wir wollen diese elektrischen Koagulationsvorgänge, bei denen es sich also um eine Entkompensierung anderer koagulieren-

---

gleicher Größenordnung wie bei suspensoiden Phasen hat feststellen können. Interessanterweise handelt es sich aber hier gerade um eine Emulsion gegenseitig weitgehend unlöslicher Stoffe (Mineralöl und Wasser).

<sup>1)</sup> Siehe § 48 sowie H. Euler, Z. f. physik. Chem. 28, 619 (1899).

<sup>2)</sup> W. B. Hardy, Journ. of. Physiol. 24, 301 (1899); Z. f. physik. Chem. 33, 385 (1900).

<sup>3)</sup> G. Bredig, Anorgan. Fermente, Leipzig 1901, 15.



der Faktoren handelt, als indirekte elektrische Koagulation bezeichnen.

Das experimentelle Kriterium für die Entscheidung, ob eine indirekte oder eine andersartige elektrische Koagulation vorliegt, besteht in dem Zusammenfallen von maximaler Instabilität und isoelektrischem Punkte. Nur beim Vorhandensein dieser Koinzidenz haben wir es mit indirekter elektrischer Fällung zu tun.

*b) Spezielles über indirekte elektrische Koagulation.* Die Entziehung der elektrischen Ladung einer dispersen Phase kann offenbar auf sehr verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Allerdings sind alle Möglichkeiten zur Herstellung der Isoelektrizität zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, wie sie sich aus zweckentsprechender Anwendung der in § 48 und 49 beschriebenen Variabilität der Potentialdifferenz mit verschiedenen Faktoren ergeben, noch keineswegs untersucht worden. Die wichtigsten bisher untersuchten Fälle sind folgende:

1. Eine starke Verminderung der Eigenladung disperser Teilchen kann durch Entfernen stabilisierender Elektrolyte, z. B. durch Dialyse bewerkstelligt werden, wie z. B. das Verhalten von Eiweiß nach Pauli (siehe § 49, b) zeigt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Ausfallen mancher Suspensioide bei der Dialyse darauf beruht, daß durch Entfernung von Ionen, die der kolloiden Phase auf Grund der Kontaktelektrisierungsversuche von J. Perrin (siehe § 48, b) eine Ladung erteilen, die letztere wieder entzogen wird. Systematische Versuche über den Einfluß der Dialyse auf die Ladungsverhältnisse suspensoider Phasen sind anscheinend noch nicht unternommen worden.

2. Eine zweite Möglichkeit zur Aufhebung der elektrischen Ladung einer dispersen Phase besteht in der Änderung der Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels. Wie bereits oben berichtet wurde, ist die Größe der elektrischen Ladung ein und derselben kolloiden Phase sehr verschieden, entsprechend dem Wert der Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels (siehe S. 234 und 279). Durch Herabsetzung dieser Eigenschaft des Dispersionsmittels z. B. durch Zusatz eines im Dispersionsmittel löslichen Stoffes von niedriger Dielektri-



zitätskonstante kann auch die elektrische Ladung der kolloiden Phase beträchtlich abnehmen. Ja J. Billitzer<sup>1)</sup> zeigte, daß kolloides Platin durch Alkoholzusatz vollkommen entladen und sogar umgeladen werden kann. Allerdings erwies sich gerade dies System als vollkommen stabil im isoelektrischen Punkte, ein demonstrativer Beweis dafür, daß das Vorhandensein einer elektrischen Ladung auch nicht für Suspensioide ein allgemein notwendiger Faktor ist. Beispiele, die zeigen, daß in andern Fällen aber doch durch eine entsprechende Änderung des Dispersionsmittels Suspensioide, ja auch grobe Suspensionen ausgeflockt werden können, sind von O. Lehmann<sup>2)</sup> gegeben worden. Dieser fand, daß kolloide Farbstofflösungen, aber auch grobe Suspensionen, wie z. B. chinesische Tusche, durch größere Mengen von Alkoholen ausgeflockt wurden, wobei sich die höheren Homologa als besonders wirksam erwiesen. Es sei erwähnt, daß nach eigenen unveröffentlichten Versuchen des Verfassers auch elektrisch dargestelltes Silberhydrosol durch Sättigung mit Propylalkohol mit merklicher Geschwindigkeit koaguliert.<sup>3)</sup>

3. Auch durch Zufuhr strahlender elektrischer Energie in Form der negativen  $\beta$ -Strahlen des Radiums können positive Kolloide nach den Versuchen von W. B. Hardy<sup>4)</sup>, V. Henri und A. Mayer<sup>5)</sup>, G. Dreyer und O. Hanssen<sup>6)</sup> u. a. koaguliert werden. Man wird mit Hardy auch diese Wirkungen am besten als Neutralisationen der entgegengesetzten Ladungen der kolloiden Phase auffassen.

4. Schließlich gelingt es, wie insbesondere W. B. Hardy

---

<sup>1)</sup> J. Billitzer, Z. f. physik. Chem. 45, 327 (1904); 51, 129 (1905).

<sup>2)</sup> O. Lehmann, ibidem 14, 157 (1894).

<sup>3)</sup> Weitere Beispiele von Fällungen suspensoider Systeme durch Nichteletrolyte siehe bei G. Quincke, Drudes Ann. d. Physik 7, 57 (1902).

<sup>4)</sup> W. B. Hardy, Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, III, 201 (1903).

<sup>5)</sup> V. Henri und A. Mayer, Compt. rend. d. l. Soc. Biolog. 57, 33 (1904).

<sup>6)</sup> G. Dreyer und O. Hanssen, Compt. rend. 145, 234 (1907).

und Whetham<sup>1)</sup> sowie E. F. Burton<sup>2)</sup> zeigten, auch durch Zusatz von Elektrolyten weitgehend die Ladung kolloider Systeme zu verändern und insbesondere aufzuheben. Hardy stellte eine hochdisperse Suspension von durch Hitze denaturiertem Eiweiß her und fand, daß er dieses durch geringe Mengen Alkali negativ und durch ähnliche Spuren von Säure negativ laden konnte. Sobald er jedoch das System genau neutralisierte, zeigte es keine kataphoretische Wanderung mehr, und was besonders wichtig ist, es koagulierte. Durch Ansäuerung oder Alkalisierung ging es sodann wieder in Lösung. Ganz ähnliche Versuche hat E. F. Burton (l. c.) angestellt, nur untersuchte dieser Forscher den Einfluß von Salzen (spez. von Aluminiumsulfat) auf typische Suspensioide, nämlich Gold- und Silberhydrosole. Auch hier stellte sich heraus, daß die elektrische Ladung der kolloiden Teilchen (gemessen durch ihre kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit) stark variierte und zwar interessanterweise sogar ihrem Sinne nach sich änderte mit steigender Menge des zugesetzten Aluminiumsulfates. Zwischen diesen Extremen erreichte bei einer bestimmten mittleren Zusatzkonzentration die kataphoretische Geschwindigkeit und entsprechend die elektrische Ladung der Teilchen einen minimalen Wert, und gerade hier trat das Maximum der Instabilität resp. Koagulation ein. Es sei noch erwähnt, daß The Svedberg<sup>3)</sup> speziell die hier besonders wichtige Koinzidenz zwischen Isoelektrizität und maximaler Instabilität auf Grund neuer Versuche durchaus hat bestätigen können. Es kann nun fraglich erscheinen, ob diese neutralisierenden Ionenwirkungen nur die kontaktelektrische Ladung der dispersen Phase entsprechend den oft zitierten Perrinschen Versuchen modifizieren, oder ob durch den Zusatz iondisperser Phasen die auf S. 400ff. beschriebenen Vorgänge der Ionenadsorption eintreten. In letzterem Falle würden diese Koagulationserscheinungen zu den weiter unten zu be-

---

1) W. B. Hardy und Whetham, Journ. of Physiol. 24, 301 (1899).

2) E. F. Burton, Philos. Mag. [6] 12, 472 (1906).

3) The Svedberg, Nova Ach. R. Soc. Sc. Upsaliensis [4] 2, Nr. 1 (1907), besonders S. 153.



sprechenden direkten oder Adsorptionskoagulationen zu zählen sein. Solange die Theorie der Kontaktelektrisierung nicht geklärt ist (siehe S. 231), erscheint es schwierig, diese zwei Vorgangsarten in den vorliegenden Fällen auseinanderzuhalten. Immerhin sei darauf hingewiesen, daß auch hier das prinzipielle Kriterium einer indirekten elektrischen Koagulation, die Isoelektrizität des Koagulates, in den angeführten Beispielen vorhanden ist, im Gegensatz zu den elektrischen Koagulationsvorgängen, bei welchem die Ausflockung in weiten Grenzen unabhängig von der Potentialdifferenz zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel erfolgt (siehe § 88).

*c) Theorie der indirekten elektrischen Koagulation.* Als prinzipielle Bedingung für das Auftreten der in den vorangehenden Abschnitten geschilderten elektrischen Koagulationsvorgänge muß die Elektrostabilität der Ausgangssysteme angesehen werden, d. h. die Notwendigkeit elektrischer Ladungen für die Stabilität der hier in Frage kommenden Beispiele. In kolloiden Systemen, deren Stabilität nicht in überwiegendem oder ausschlaggebendem Maße durch elektrische Faktoren bestimmt wird, wird auch eine vollkommene Entziehung der elektrischen Ladung keine Veranlassung zu radikalen Zustandsänderungen geben können. Dies zeigt besonders deutlich Paulis elektrisch indifferentes und dennoch stabiles Eiweiß. Nur bei elektrostabilen Kolloiden führt eine Entladung zur Koagulation, und umgekehrt kann man schließen, falls man eine Koinzidenz zwischen Isoelektrizität und maximaler Instabilität auffindet, hier elektrostabile Kolloide vor sich zu haben.

Versucht man, sich nun im einzelnen vorzustellen, wie eine Erniedrigung resp. Aufhebung der Potentialdifferenz zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel zu einer radikalen Dispersitätsverringerung führen kann, so bieten sich unmittelbar die Beziehungen zwischen der positiven Oberflächenspannung und dem elektrischen Oberflächenpotential als Verbindungsglieder. In der Tat könnte die positive Oberflächenspannung zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel zunehmen bei der Entladung, da ja gemäß den Erörterungen von § 25, b das



Vorhandensein eines elektrischen Oberflächenpotential diese Spannung herabsetzt. Es würde somit das Verhalten einer dispersen Phase dem des Quecksilberfadens im sog. Lippmannschen Kapillarelektrometer entsprechen. Dieser Quecksilberfaden ändert in Berührung mit Schwefelsäure seine Oberflächenspannung und damit seine Form, speziell die kapillare Steighöhe dann, wenn man einen Strom durch diese Oberfläche schickt. In ähnlicher Weise könnte nun, wie G. Bredig<sup>1)</sup> in sehr anschaulicher Weise ausführte, auch die elektrische Koagulation der Kolloide vor sich gehen, wenn man annimmt, „daß es sich bei der Koagulation um eine kapillarelektische Oberflächenverkleinerung handelt, welche um so schneller verläuft, je größer durch Verminderung der Potentialdifferenz — — die Oberflächenspannung der Suspension gegen das Medium wird.“<sup>2)</sup>

In der Tat ist diese Bredigsche Theorie geeignet, die nähere Dynamik der hier behandelten Fälle indirekter elektrischer Koagulationen verständlich zu machen. Von den mannigfachen Einwendungen, die von verschiedenen Autoren (H. Freundlich<sup>3)</sup>, J. Billitzer usw.) gegen ihre Angemessenheit erhoben worden sind, beziehen sich die meisten auf ihre Anwendbarkeit gegenüber andersartigen elektrischen Koagulationen, bei denen die Koinzidenz von Isoelektrizität und maximaler Stabilität nicht zutrifft (siehe Abschn. II dieses Paragraphen). Der Einwand Billitzers, daß man sich eine „Fernwirkung“ der Oberflächenspannung der dispersen Teilchen, die zu einem Verschmelzen derselben führt, nicht vorzustellen vermag, kann dahin beantwortet werden, daß derartige „Fern-

---

<sup>1)</sup> G. Bredig, Anorgan. Fermente, Leipzig 1901.

<sup>2)</sup> Es sei hervorgehoben, daß hier nur die Angemessenheit der Bredigschen Koagulationstheorie für indirekte elektrische Koagulationen erörtert wird, d. h. für Fälle, in denen das Zusammenfallen von Isoelektrizität und maximaler Instabilität experimentell festgestellt worden ist, obgleich diese Theorie für alle damals bekannten elektrischen Koagulationen aufgestellt wurde. Die Nichtanwendbarkeit derselben für die direkten elektrischen Koagulationen ergibt sich aus den Erörterungen von § 88.

<sup>3)</sup> H. Freundlich, Z. f. physik. Chem. 44, 143 (1903).

wirkungen“ z. B. auch bei rein mechanischen oder chemischen Koagulationsvorgängen auftreten müssen, daß aber ihre Erklärung unzweifelhaft allgemein in der Möglichkeit der Teilchen beruht, durch Brownsche Bewegung miteinander in Berührung zu kommen und sodann zu verschmelzen. Eine andere Bemerkung Billitzers, der zufolge durch Abnahme der Potentialdifferenz und Zunahme der Oberflächenspannung eine „Erhöhung der freien Energie“ des Systems statt einer Abnahme derselben stattfindet, erscheint von vornherein nicht ganz verständlich. Die weitere Erläuterung dieses Satzes, daß „somit hier (im isoelektrischen Punkte) eine Ausfällung nur dann von selbst erfolgen kann, wenn die Wirkung der Schwere und der Oberflächenenergie so weit vorherrschen, daß trotzdem in Summa eine Abnahme der freien Energie mit ihr verbunden ist“, zeigt indessen eine völlige Übereinstimmung mit der hier vertretenen Auffassung dieser Koagulationen als indirekte, nämlich auslösende oder entkompensierende Wirkungen elektrischer Energie.

## § 88. Elektrische Koagulationen: Fortsetzung.

### II. Koagulationen durch elektrische Adsorption.

#### Direkte elektrische Koagulation.

*a) Allgemeines.* Die Hardy-Bredigsche Theorie von der Koinzidenz von maximaler Instabilität und isoelektrischem Verhalten trifft nur in einer beschränkten Zahl von Fällen, keineswegs aber allgemein zu. In der Tat sind die oben angeführten Fälle, speziell das von E. F. Burton studierte Beispiel, das an der Hand von kataphoretischen Geschwindigkeitsmessungen studiert wurde, die einzigen näher untersuchten einwandfreien Fälle dieser Form der indirekten elektrischen Koagulation. In vielen anderen Beispielen erwies sich, wie bereits erwähnt wurde, nicht nur die Stabilität vollkommen unabhängig von der elektrischen Ladung, sondern es ergab sich, daß auch die bei Elektrolytzusatz ausgefallenen Koagula keineswegs immer isoelektrisch zum Dispersionsmittel waren, ja daß sogar La-

dungen beobachtet wurden, die entgegengesetzt zu der im dispersen Zustande beobachteten waren. So zeigte W. B. Hardy (l. c.) selbst, daß Eisenhydroxydsol bei Zusatz minimaler Mengen Zitronensäure, die noch nicht oder nur nach sehr langer Zeit eine Koagulation hervorrufen, seine kataphoretische Wanderungsrichtung umkehrte. Man muß sich also noch nach anderen elektrischen Koagulationsprinzipien umsehen. Ehe wir jedoch zu einer theoretischen Analyse der vorhandenen Möglichkeiten und ihrer Anwendbarkeit auf Koagulationsvorgänge schreiten, wollen wir die Erscheinungen der elektrischen Koagulation selbst, soweit sie nicht auf dem oben geschilderten Verfahren der Ladungsentziehung elektrostabiler Kolloide beruhen, betrachten.

*b) Die Elektrolytkoagulation der Suspensioide.*

1. Allgemeines. Zu den ältesten überhaupt bekannten Kolloidkoagulationen gehören die Fällungen, welche bei Zusatz von Elektrolyten zu Suspensoiden wie Metallsulfidsole, Metallhydrosole, aber auch zu groben Suspensionen aller Art beobachtet werden. Schon Th. Scheerer<sup>1)</sup> fand 1851, daß Salze und Säuren auffällig das Absetzen aufgeschlämmter Pulver beschleunigten, und H. Schulze<sup>2)</sup> stellte bereits systematische Untersuchungen über die Koagulation des Arsenisulfidsoles an, die zu außerordentlich wichtigen Resultaten führten. Seit diesen ersten Untersuchungen hat sich eine große Zahl von Forschern speziell mit diesen Koagulationsvorgängen beschäftigt. Es seien genannt die Namen W. Spring<sup>3)</sup>, E. Prost<sup>4)</sup> C. Winssinger<sup>5)</sup>, H. Picton und S. E. Linder<sup>6)</sup>,

---

<sup>1)</sup> Th. Scheerer, Annal. der Physik [2] 82, 419 (185).

<sup>2)</sup> H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 431 (1882); 27, 320 (1883); 32, 390 (1885).

<sup>3)</sup> W. Spring, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1142 (1883); mit G. de Boeck, Bull. soc. chim. Paris [2] 48, 165 (1887); Bull. Ac. roy. Belg. 19, 483 (1900); Rec. Trav. chim. Pays-Bas 19, 204 (1900).

<sup>4)</sup> E. Prost, Bull. Acad. de Scienc. Bruxelles [3] 14, 312 (1887).

<sup>5)</sup> C. Winssinger, Bull. Soc. chim. Paris 49, 452 (1888); Bull. Ac. roy. Belge 15, 390 (1888).

<sup>6)</sup> H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chim. Soc. 67, 63 (1895).



A. Lottermoser und E. von Meyer<sup>1)</sup>, W. B. Hardy<sup>2)</sup>, W. C. D. Whetham<sup>3)</sup>, W. R. Whitney und E. J. Ober<sup>4)</sup>, H. Freundlich<sup>5)</sup>, W. Biltz<sup>6)</sup>, G. Quincke<sup>7)</sup>, H. Bechhold<sup>8)</sup>, B. H. Buxton, P. Shaffer und O. Teague<sup>9)</sup>, E. F. Burton<sup>10)</sup> und viele andere. Auch die Literatur über die Koagulation grob disperser Suspensionen durch Elektrolyte ist eine ziemlich reiche. Es seien angeführt die Namen Th. Scheerer (l. c.), F. Schulze<sup>11)</sup>, Ch. Schlösing<sup>12)</sup>, Hilgard<sup>13)</sup>, W. Ramsay<sup>14)</sup>, A. Mayer<sup>15)</sup>, P. Ebell<sup>16)</sup>, D. Tommasi<sup>17)</sup>, J. Thoulet<sup>18)</sup>, C. Barus<sup>19)</sup>, G. Bodländer<sup>20)</sup>, W. B. Hardy (l. c.), H. Bechhold (l. c.), J. Perrin (l. c.) usw.

---

<sup>1)</sup> A. Lottermoser und E. von Meyer, Journ. f. prakt. Chem. (2) 57, 540 (1898).

<sup>2)</sup> W. B. Hardy, Boc. Roy. Soc. London 66, 110 (1899); Z. f. physik. Chem. 33, 385 (1901).

<sup>3)</sup> W. C. D. Whetham, Philos. Mag. [5] 48, 474 (1899); Z. f. physik. Chem. 32, 637 (1900).

<sup>4)</sup> W. R. Whitney und E. J. Ober, Journ. Am. Chem. Soc. 23, 842 (1902).

<sup>5)</sup> H. Freundlich, Z. f. physik. Chem. 44, 129 (1903).

<sup>6)</sup> W. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1095 (1904).

<sup>7)</sup> G. Quincke, Ann. der Physik [4] 12, 1165 (1903).

<sup>8)</sup> H. Bechhold, Z. f. physik. Chem. 48, 385 (1904).

<sup>9)</sup> B. H. Buxton, P. Shaffer und O. Teague, Z. f. physik. Chem. 57, 64, 76 (1906); 60, 469, 489 (1907); Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. II, 45 (1908).

<sup>10)</sup> E. F. Burton, Philos. Mag. [6] 12, 472 (1906).

<sup>11)</sup> F. Schulze, Poggend. Ann. d. Physik [5] 9 (1866); zitiert nach P. Ehrenberg, Koll.-Zeitschr. 3, 184 (1908).

<sup>12)</sup> Ch. Schlösing, Compt. rend. 70, 1345 (1870); Dinglers polytechn. Journ. 201, 81 (1871).

<sup>13)</sup> Hilgard, Amer. Journ. of Scienc. 6 (1873); zit. nach P. Ehrenberg, Koll.-Zeitschr. 3, 184 (1908).

<sup>14)</sup> W. Ramsay, Philos. Mag. [5], 1, 328 (1876).

<sup>15)</sup> A. Mayer, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik 1879, Heft 2; Beibl. d. Ann. d. Physik 3, 468 (1879).

<sup>16)</sup> P. Ebell, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2429 (1883).

<sup>17)</sup> D. Tommasi, Compt. rend. 99, 37 (1884).

<sup>18)</sup> J. Thoulet, ibidem 99, 1072 (1884).

<sup>19)</sup> C. Barus, Sill. Am. Journ. Scienc. [3] 37, 122 (1889).

<sup>20)</sup> G. Bodländer, Jahrb. f. Mineral. 1893 II, 147; Göttinger gelehrt. Anz. 1893, 267.

Um eins der interessantesten Resultate dieser Untersuchungen vorzunehmen, sei betont, daß sowohl hochdisperse Suspensioide als auch grob disperse Suspensionen in fast identischer Weise von Elektrolyten beeinflußt werden. Es würde in der Tat schwer fallen, allein aus den Koagulationserscheinungen einen Unterschied zwischen diesen zwei Klassen von Dispersoiden abzuleiten. Damit soll nicht gesagt sein, daß der Wert des Dispersitätsgrades ohne allen Einfluß auf die Elektrolytkoagulationen sein muß. Im Gegenteil würde ein systematisches Studium einer Serie von Suspensoiden mit stetig abnehmendem Dispersitätsgrad sehr wahrscheinlich einen Einfluß des letzteren wie auf alle Eigenschaften des kolloiden Zustandes so auch auf Umfang, Geschwindigkeit usw. der Koagulationsvorgänge erkennen lassen. Eine derartige Untersuchung wäre in mehrfacher Beziehung von außerordentlichem Interesse.

Die Ausführungen der folgenden Abschnitte gelten, falls nicht anders bemerkt wird, sowohl für Suspensioide wie für gröbere Suspensionen.

2. Irreversibilität. Soweit bekannt, sind alle Elektrolytfällungen suspensoider Systeme irreversibel.

3. Elektrolytschwelle. Sehr geringe Elektrolytmengen vermögen auch nach langer Zeit keine Ausflockung hervorzubringen. Folgendes Beispiel nach H. Freundlich (l. c.) demonstriert dies Verhalten: Wurde zu 100 ccm eines Arsen-trisulfidhydrosols so viel KCl hinzugegeben, daß die Konzentration des letzteren ca. 1—2 Millimol pro Liter betrug, so konnte selbst nach 340 Tagen weder äußerlich noch durch Gehaltbestimmung des Sols eine Ausflockung konstatiert werden. Bei einer Zusatzkonzentration von ca. 4 Millimolen war das System während der gleichen Zeit fast völlig ausgeflockt. Derartige Beobachtungen über zur Ausflockung notwendige minimale Elektrolytmengen wurden u. a. auch von G. Bodländer (l. c.), H. Bechhold (l. c.) u. a. gemacht. Der letztere führte auch den Namen „Elektrolytschwelle“ ein.

4. Einfluß der Konzentration des Zusatzes auf die Koagulation. Bei Konzentrationen, die über der Elektrolyt-

schwelle liegen, steigt die Fällungskraft sehr schnell mit der Zusatzkonzentration. Weiter oberhalb der Elektrolytschwelle ist die Ausflockungsgeschwindigkeit fast unabhängig von der Elektrolytkonzentration (H. Bechhold). Es bedeutet dies, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von der Zusatzkonzentration darstellt, eine S-förmige Gestalt hat. Eine systematische Untersuchung dieser Frage wäre von größtem Interesse.

5. Unregelmäßige Reihen und Flockungszonen. Nicht immer besitzt die Konzentration des fällenden Elektrolyts einen derartig einfachen Einfluß auf die Koagulationsgeschwindigkeit. H. Bechhold fand vielmehr bei der Untersuchung der Fällungswirkungen von Aluminiumsulfat,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  usw. auf Mastixsuspensionen merkwürdige Erscheinungen, die er als „unregelmäßige Reihen“ bezeichnete. Es ergab sich, daß bei stetig fortschreitender Elektrolytkonzentration die Koagulationsgeschwindigkeit 1—2 Maxima aufwies, zwischen denen „Nichtflockungszonen“ lagen. In der Folge ist besonders von B. H. Buxton und seinen Mitarbeitern diese interessante Erscheinung näher studiert worden. Für die Entstehung dieser unregelmäßigen Reihen ist wahrscheinlich eine Wirkung der hydrolytisch abgespaltenen kolloiden Hydroxyde der angegebenen Metalle verantwortlich zu machen. Denn anscheinend treten nur bei der Fällung durch mehrwertige und leicht hydrolysierbare Salze diese merkwürdigen Verhältnisse auf. Hiermit würden diese Vorgänge in engster Beziehung zu den gegenseitigen elektrischen Fällungen von kolloiden Phasen stehen, die in Abschn. f dieses Paragraphen betrachtet werden sollen. Auf der andern Seite ist an die oben (S. 473) angeführten Beispiele zu erinnern, bei denen der Ladungssinn wechselte bei stetiger Variation der Zusatzkonzentration; bei dem von Burton untersuchten Beispiel ist in der Tat auch Aluminiumchlorid als Umlademittel angewandt worden. Burton und seine Mitarbeiter weisen denn auch auf einen Zusammenhang zwischen diesen beiderlei Erscheinungsreihen hin.

6. Einfluß der Konzentration des Dispersoids. Wie



mehrfach erörtert wurde, pflegt die Stabilität eines Kolloides abzunehmen mit steigender Konzentration derselben. Aus den bisher studierten Fällen der Abhängigkeit der Fällungswirkung von der Konzentration des Suspensoids läßt sich nun interessanter Weise ableiten, daß die Stabilität gegenüber der Fällungswirkung von Elektrolyten bei mittleren Konzentrationen am kleinsten ist. Denn H. Bechhold (l. c.) fand zunächst das Vorhandensein einer „Suspensionsschwelle“, d. h. einer minimalen Suspensionskonzentration, unterhalb welcher auch bei langdauernder Einwirkung keine Ausflockung mehr stattfand. Auf der andern Seite stellte aber H. Freundlich fest, daß die zur Koagulation von Arsentrisulfid- und Eisenhydroxydsol nötige Elektrolytkonzentration zunahm mit steigender Kolloidkonzentration. Zwischen diesen extremen Fällen muß nun augenscheinlich eine Kolloidkonzentration liegen, bei der mit dem Minimum von Elektrolytzusatz eine maximale Koagulationsgeschwindigkeit erzielt wird. Es ist auch wahrscheinlich, daß bei sehr hohen Kolloidkonzentrationen die zur Fällung nötigen Mengen wieder abnehmen werden, so daß die ganze entsprechende Kurve die Form eines liegenden  $\infty$  haben würde.

7. Einfluß der Temperatur. Soweit bekannt, beschleunigt Temperaturerhöhung die Koagulation durch Elektrolytwirkung. C. Barus<sup>1)</sup> fand, daß mit Elektrolyten versetzter aufgeschlämmter Ton bei 100° ca. 20mal schneller koagulierte als bei Zimmertemperatur.

8. Hardysche Fällungsregel. Untersuchen wir den Einfluß der elektrochemischen Natur der koagulierenden Ionen, so ergibt sich als bei weitem wichtigstes Resultat die sog. Hardysche Regel, welche besagt, daß kolloide Phasen nur von entgegengesetzt geladenen Ionen koaguliert werden. Es werden m. a. W. die anodischen Kolloide durch die Kationen, die kathodischen durch die Anionen gefällt. So werden nach H. Freundlich (l. c.), H. Bechhold (l. c.) u. a. das negative Arsentrisulfidsol, negatives Kaolin usw. durch Spuren

---

<sup>1)</sup> C. Barus, Bull. U. S. Geol. Survey No. 36, 508 (1886).

von  $H^+$ -Ion ausgeflockt, bleiben aber in Gegenwart von  $OH^-$ -Ion unbeeinflusst resp. werden noch stabiler (siehe S. 282). Im Gegensatz hierzu wird das positive Eisenhydroxydsol oder die entsprechend geladene Kieselsäure durch  $OH^-$ -Ion in kleinen Konzentrationen ausgeflockt und durch  $H^+$ -Ion stabilisiert. Das gleiche gilt für den Einfluß der Salze. Geschichtlich muß bemerkt werden, daß bereits H. Schulze (l. c.) zu experimentellen Ergebnissen gelangt war, die als Grundlage dieser Regel dienen konnten.

Wie später gezeigt werden wird, kann diese Hardysche Regel erweitert werden zu dem Satze, daß überhaupt nur entgegengesetzt geladene disperse Phasen einander ausfällen.

9. Schulzesche Wertigkeitsregel. Schon von H. Schulze, einem der ersten Erforscher der Elektrolytfällung der Suspensioide, wurde die interessante Regel entdeckt, daß die Fällungskraft eines Ions außerordentlich stark zunimmt mit seiner Wertigkeit. Bezeichnet man z. B. die Fällungskraft des KCl mit 2.5, so beträgt die des  $MgCl_2$  182 und die des  $Al_2Cl_6$  gar 1518. Um die gleiche fällende Wirkung hervorzurufen, müssen sich demnach die Konzentration derartiger Salze durchschnittlich verhalten wie

$$K_1 : K_2 : K_3 = 350 : 20 : 1,$$

wobei der Index die Wertigkeit des betreffenden Ions bezeichnet.

W. C. D. Whetham (l. c.) hat sodann diese Schulzesche Regel mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung abgeleitet, und zwar auf Grund gewisser Voraussetzungen über die Häufigkeit des Zusammentreffens verschiedenartiger Ionen mit den Teilchen der kolloiden Phase. Er gelangt in manchen Fällen zu einer ausgezeichneten Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Zahlen. Allerdings sind z. B. von H. Freundlich<sup>1)</sup> einige nicht unberechtigt erscheinende Einwände gegen die Grundlagen dieser Rechnungen erhoben worden.

---

<sup>1)</sup> H. Freundlich, Z. f. physik. Chem. 44, 145 (1903).

## 10. Weitere elektrochemische Faktoren der Elektrolytkoagulation der Suspensioide.

Von H. Picton und S. E. Linder (l. c.), W. B. Hardy (l. c.) u. a. ist festgestellt worden, daß die Stärke, d. h. die Dissoziation der betreffenden Elektrolyte wesentlich die zur Fällung nötige Konzentration beeinflussen, insofern als schwach dissoziierte Elektrolyte erst in viel größeren Konzentrationen fällen als starke. Während nach H. Picton und S. E. Linder für ein bestimmtes Arsentrisulfidsol die Fällungskonzentration der Salpetersäure in willkürlichen Einheiten gleich 933 beträgt, erreicht sie bei Phosphorsäure z. B. schon den Wert von 13290 Mol. Man kann, wie dies W. B. Hardy (l. c.) getan hat, aus diesem Verhalten den Schluß ziehen, daß Lösungen mit der gleichen Zahl freier Ionen, wie sie z. B. durch Leitfähigkeitsbestimmungen gemessen werden können, auch gleich stark koagulieren und umgekehrt. In der Tat wurde dieser Schluß durch die weitgehende Übereinstimmung der Leitfähigkeitswerte gleich schnell koagulierender Lösungen verschiedener Säuren bestätigt.

Ein weiterer Faktor scheint die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zu sein (W. Spring, H. Freundlich u. a.). Und zwar koagulieren die schnelleren Ionen bedeutend stärker als die langsamer wandernden. Im Sinne dieses Faktors würde auch die ungewöhnlich starke Fällungswirkung der  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen eine Erklärung finden, da diese beiden Ionen die größte Wanderungsgeschwindigkeit besitzen.

Sodann sind Faktoren wie die hydrolytische Zersetzungsspannung (H. Bechhold), der elektrolytische Lösungsdruck (A. P. Mathews<sup>1</sup>), J. Billitzer (l. c.), L. Michaelis<sup>2</sup>) usw.), ferner auch Ionendiffusionsgeschwindigkeiten (H. Freundlich), spezifische Ionenteilungskoeffizienten (W. Nernst und G. Bredig<sup>3</sup>) usw. für die Variationen in den Fällungswirkungen der einzelnen Elektrolyte herbeigezogen wor-

---

<sup>1</sup>) A. P. Mathews, Am. Journ. Physiol. 14, 203 (1905).

<sup>2</sup>) L. Michaelis, Koranyi-Richter: Physik. Chem. u. Med 2, 341 (1908).

<sup>3</sup>) G. Bredig, Anorgan. Fermente. Leipzig 1901.



den. Es kann zurzeit nicht entschieden werden, welche von diesen Verknüpfungen allgemeinere Bedeutung haben, und auf eine Schilderung derselben muß hier daher verzichtet werden.

11. Spezifische Ionenwirkungen und Ionenantagonismus bei der Elektrolytfällung der Suspensioide. Innerhalb der durch die Hardysche und Schulzeschen Regeln festgelegten Gesetzmäßigkeiten, z. T. aber auch anscheinend vollkommen unabhängig von denselben, lassen sich spezifische Fällungswirkungen einzelner Ionen beobachten. So fällen, wie erwähnt,  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen in ganz unverhältnismäßig kleinen Konzentrationen; das gleiche gilt für die Schwermetallionen nach H. Freundlich<sup>1)</sup>, H. Bechhold<sup>2)</sup>, M. Neisser und U. Friedemann<sup>3)</sup> usw., sowie für organische Kationen, insbesondere für solche mit aromatischen Kernen (H. Freundlich, l. c.) usw. In der Tat haben gerade diese spezifischen Ionenwirkungen Anlaß zur Herbeiziehung der im vorigen Abschnitt angeführten allgemeineren elektrochemischen Eigenschaften gegeben. Sodann finden sich auch Fälle, in denen umgekehrt ein Ion wider alle Erwartung außerordentlich geringe Fällungskraft besitzt. Dies gilt z. B. für die Fällung von suspendiertem Mastix (H. Bechhold, l. c.), aber auch von kolloiden Lezithin- und Cholesterinlösungen (O. Porges und E. Neubauer<sup>4)</sup> durch Quecksilberion usw. Schließlich sind von H. Picton und S. E. Linder<sup>5)</sup> sowie von R. Höber und D. Gordon<sup>6)</sup> auch einige Fällungen durch Elektrolytgemische untersucht worden mit dem interessanten Resultat, daß zwar bei Mischungen gleichwertiger Ionen die Fällungswirkung ungefähr der Summe der einzelnen Ionenwirkungen

---

<sup>1)</sup> H. Freundlich, Z. f. physik. Chem. 44, 129 (1903).

<sup>2)</sup> H. Bechhold, ibidem 48, 406 (1904).

<sup>3)</sup> M. Neisser und U. Friedemann, München. Med. Wochenschr. 1904, Nr. 19.

<sup>4)</sup> O. Porges und E. Neubauer, Biochem. Z. 7, 125 (1907).

<sup>5)</sup> H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 67, 63 (1895).

<sup>6)</sup> R. Höber und D. Gordon, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 5, 432 (1904).

entspricht, daß aber das Koagulationsvermögen eines Gemisches verschiedenwertiger Ionen kleiner als die Summe der Einzelwirkungen ist, so daß hier antagonistische Einflüsse zum Vorschein kommen.

12. Adsorptionsvorgänge bei der Elektrolytkoagulation der Suspensioide. Bereits auf S. 400ff. wurde darauf hingewiesen, daß bei der Elektrolytfällung der Suspensioide häufig das entgegengesetzt geladene Ion mitgerissen wird. Von besonderer Bedeutung erscheint es, daß in vielen Fällen äquivalente Ionenmengen aus der Lösung entfernt werden (siehe die auf S. 400 angegebene Literatur und insbesondere die zusammenfassende Darstellung von H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. 1, 322, 1907). Allerdings muß hervorgehoben werden, daß nach L. Michaelis<sup>1)</sup> z. B. bei der Fällung durch  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ion keinerlei Reaktionsänderung im Dispersionsmittel nachgewiesen werden kann, und daß in anderen Fällen auch die Äquivalenz der adsorbierten Ionenmengen nicht vorhanden ist. Auf die theoretische Bedeutung dieser Ionenadsorptionen wird bei der Besprechung der allgemeinen Theorie der direkten elektrischen Koagulationen (Abschn. h) eingegangen werden.

13. Gewöhnungserscheinungen bei der Elektrolytfällung von Suspensoiden. In ganz analoger Weise wie bei den Adsorptionsvorgängen sowie bei der Neutralsalzkoagulation der Eiweißkörper übt nach den Untersuchungen von W. Spring<sup>2)</sup> und H. Freundlich<sup>3)</sup> auch bei den Elektrolytfällungen der Suspensioide die Zusatzgeschwindigkeit des Koagulators einen beträchtlichen Einfluß auf die Vollständigkeit der Fällung resp. auf die zur vollständigen Fällung notwendige Koagulatorkonzentration aus. Setzte H. Freundlich z. B. 2 ccm einer Bariumchloridlösung, die bei plötzlicher Vermischung mit einem bestimmten Arsentrissulfidsol gerade zur

---

<sup>1)</sup> L. Michaelis, Korányi-Richters Physik. Chem. u. Medizin 2, 341 (1908).

<sup>2)</sup> W. Spring, Bull. Ac. Roy. Belg. (3) 38, 483 (1900).

<sup>3)</sup> H. Freundlich, Z. f. physik. Chem. 44, 143 (1903).

vollständigen Fällung ausreichen, nicht auf einmal, sondern tropfenweise innerhalb z. B. 45 Tagen zu, so ergab sich, daß nur ein relativ geringer Teil des Kolloids während dieser Zeit ausgefällt worden war. Um vollkommene Koagulation hervorzurufen, mußten in dem gegebenen Beispiel fast noch einmal 2 ccm  $\text{BaCl}_2$  zugesetzt werden, so daß bei langsamer Zusatzgeschwindigkeit die fällende Konzentration fast das Doppelte betrug von dem bei plötzlichem Zusatz notwendigen Werte.

Diese „Gewöhnungserscheinungen“ bei Zustandsänderungen, von denen uns hier also das dritte Beispiel vorliegt, sind von außerordentlichem Interesse speziell für die biologische Anwendung der Kolloidchemie. Es wurde schon oben u. a. darauf hingewiesen, daß diese Vorgänge die „Modelle“ der biologischen „Anpassungserscheinungen“ aller Art darzustellen scheinen (siehe auch S. 411). Ein näheres Studium derselben, vor allem parallel mit einer systematischen Untersuchung der entsprechenden Anpassungsvorgänge in Organismen, würde von außerordentlichem Interesse und vermutlich großer biologischer Wichtigkeit sein. Als vielleicht einfachster Fall könnte die „Temperaturgewöhnung“ sowohl der Eiweißkörper als auch lebender Organismen zuerst in dieser Weise in Angriff genommen werden. Obgleich Versuche über diese Erscheinungen nur an lebenden Organismen, nicht jedoch an isolierten Kolloiden, soweit bekannt, vorgenommen worden sind, ist ihre Existenz fast mit Sicherheit anzunehmen (siehe § 89). Als Methode könnte auch hier die Bestimmung der Veränderung der inneren Reibung bei verschieden schneller Variation des koagulierenden Faktors benutzt werden, da zweifellos auch diese Eigenschaft je nach der Koagulationsgeschwindigkeit in entsprechender Weise variieren wird.

c) *Schwermetallsalzfällung von Emulsoiden.* Bereits bei der Erörterung der Neutralsalzkoagulation der Emulsoide ergaben sich Tatsachen, die das Hereinspielen elektrischer Erscheinungen auch bei den Koagulationsvorgängen dieser Kolloide zeigten. So sei vor allem an die Abhängigkeit der Hof-



meisterschen Ionenreihen von der Reaktion z. B. des zu koagulierenden Eiweiß erinnert, weiterhin an die bereits oben erwähnten Fällungen durch Erdalkalisalze sowie schließlich an die Irreversibilität dieser letzteren Fällungen wie der Neutralsalzkoagulationen bei ausgesprochen saurer oder alkalischer Reaktion. Diese Eigentümlichkeiten, welche bei den Neutralsalzfällungen unter den bezeichneten Umständen auftreten, haben augenscheinlich eine große Ähnlichkeit mit den Eigenschaften der Elektrolytkoagulationen der Suspensioide. Noch typischer als in den genannten Fällen tritt schließlich bei den Eiweißfällungen durch Schwermetallsalze die Rolle elektrischer Phänomene in den Vordergrund. Die wichtigsten allgemeineren Resultate dieser elektrischen oder elektrochemischen Eiweißfällung seien im folgenden kurz wiedergegeben.

Die Schwermetallsalzfällungen der Eiweißkörper sind in systematischer Weise untersucht worden u. a. von Harnack<sup>1)</sup>, G. Galeotti<sup>2)</sup>, Wo. Pauli<sup>3)</sup> usw. Besonders charakteristisch und dem Verhalten suspensoider Systeme entsprechend ist die Tatsache, daß schon minimale Mengen von Schwermetallsalzen koagulierend wirken. Die außerordentliche Giftigkeit von Schwermetallsalzen, wie sie in den „oligodynamischen“ Erscheinungen (siehe auch S. 420), aber auch z. B. in der Desinfektionskraft der Quecksilber-, Silber usw. -Salze zum Vorschein kommt, beruht auf der außerordentlich starken Fällungswirkung der Schwermetallsalze. Weiterhin sind auch die Schwermetallsalzfällungen der Eiweißkörper irreversibel; es gelingt nicht, durch Verdünnung oder Dialyse die Niederschläge wieder kolloid aufzulösen (über die zuweilen lösend wirkenden Einflüsse höherer Koagulatorkonzentrationen s. w. u.). Vergleicht man die Fällungswirkungen verschiedener Schwermetallsalze, so tritt der Einfluß des Kations, d. h. des Metallions, als ausschlaggebend zutage, im Gegensatz also zu der von-

---

<sup>1)</sup> Harnack, Z. f. physiol. Chem. 5, 198 (1881).

<sup>2)</sup> G. Galeotti, ibidem 40, 492 (1904).

<sup>3)</sup> W. Pauli, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 6, 233 (1905).

einander unabhängigen additiven und antagonistischen Wirkung der Neutralsalze. Eine weitere wichtige und interessante Analogie mit der Suspensoidfällung und ein entsprechender Unterschied zu der Neutralsalzfällung besteht darin, daß die zur Koagulation nötigen Schwermetallsalzmengen größer werden bei zunehmender Eiweißkonzentration<sup>1)</sup>.

Vielleicht die interessanteste Eigentümlichkeit der Schwermetallsalzfällungen ist die komplizierte Abhängigkeit der Fällungswirkung von der Konzentration des Koagulators. Im allgemeinen wächst die Vollständigkeit der Niederschlagsbildung mit der Konzentration des Koagulators bis zu einem Optimum bei mittleren Konzentrationen und nimmt von hier aus ab, so daß bei sehr großen Salzkonzentrationen überhaupt keine Fällung mehr eintritt. Bei einigen Salzen, z. B. dem Zinksulfat, ist der Einfluß der Salzkonzentration noch komplizierter: Bei einer Salzkonzentration von 0,05 n entsteht ein Fällungsmaximum, bei 1 n verschwindet die Fällung, tritt bei 2 n wieder auf, um bei 4 n abermals ein Maximum zu bilden; die Fällungen bis 1 n sind durch Verdünnung nicht reversibel, die von 2 n an jedoch können durch Verdünnung rückgebildet werden. Je höher die Eiweißkonzentration ist, desto enger ist die Zone, in der keine Fällung stattfindet. Auch für diese merkwürdigen Konzentrationswirkungen finden sich nun Analogien bei der Elektrolytfällung der Suspensioide. Offenbar entsprechen diesen Erscheinungen die auf S. 480 erörterten Tatsachen der „unregelmäßigen Reihen“ und der „Zonenphänomene“. — Bezüglich der komplizierten koagulationsfördernden und hemmenden Wirkungen gleichzeitig zugesetzter Neutralsalze auf die Zinksulfatfällung muß in der zit. Arbeit von Wo. Pauli Näheres eingesehen werden.

Wie insbesondere Wo. Pauli (l. c.), dessen Untersuchungen

---

<sup>1)</sup> Aus diesem entgegengesetzten Einfluß der Kolloidkonzentration bei der mechanischen und der elektrischen Salzfällung und aus der Möglichkeit, die Größe der elektrischen Ladung der Kolloide innerhalb bestimmter Grenzen stetig zu variieren, folgt, daß bei einer bestimmten mittleren Ladungsgröße die Koagulationswirkungen der Salze streng unabhängig von der Kolloidkonzentration werden müssen.



wir auch hier wieder die größte Förderung verdanken, zeigte, sind die bei mittleren Konzentrationen gewonnenen Niederschläge sowohl in Gegenwart höherer Salzkonzentrationen als auch in einem Überschusse des reinen Eiweiß wieder löslich. Naturgemäß handelt es sich hier nicht um eigentliche reversible Zustandsänderungen, da die Auflösung ja nicht durch Herstellung der ursprünglichen, sondern durch Schaffung neuer Bedingungen hervorgerufen wird. Im übrigen weichen die auf diese Weise entstandenen kolloiden Lösungen in vielen Beziehungen von den ursprünglichen Lösungen ab; sie zeigen z. B. interessanterweise eine geringere innere Reibung usw.

Bezüglich der Theorie der Schwermetallsalzfällungen muß auf Abschn. h, welcher die allgemeine Theorie aller elektrischen und nicht auf Ladungsentziehung beruhenden Koagulationsvorgänge behandelt, bewiesen werden. Denn wie auch Wo. Pauli betont, ist die prinzipielle Rolle elektrischer Vorgänge z. B. in Form der Bildung elektrischer „Kolloidkomplexe“ (siehe S. 404) unverkennbar. Hinzu kommt noch die Tatsache, daß verdünnte Metallsalzlösungen bekanntlich vielfach weitgehend hydrolytisch gespalten sind, und daß die hierbei entstehenden kolloiden Verbindungen (siehe S. 310) zur Entstehung derartiger Komplexe besonders geneigt sind (vgl. Abschn. h dieses Paragraphen). Am demonstrativsten aber beweist die von Wo. Pauli<sup>1)</sup> gefundene Nichtfällbarkeit elektrisch neutralen Eiweißes durch Schwermetallsalze auch in höherer Konzentration die elektrische Natur dieser Koagulationsvorgänge.

*d) Uebergangerscheinungen zwischen mechanischen und elektrischen Salzfällungen.* Wie an mehreren Stellen des vorliegenden Buches erörtert wurde, vermag nicht nur der Dispersitätsgrad kolloider Phasen, sondern insbesondere auch ihre Formart stetig zu variieren. Man muß also erwarten, gelegentlich auf Systeme zu stoßen, deren Verhalten gegenüber Elektrolyten eine Mittelstellung zwischen dem typischer Sus-

---

<sup>1)</sup> Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 7, 531 (1906).



pensoide und typischer Emulsoide einnehmen wird. Es sei in diesem Zusammenhange zunächst noch erwähnt, daß keineswegs alle Eiweißkörper, die man im allgemeinen als typische Emulsoide anzusehen pflegt, dies gemäß z. B. ihrem Verhalten gegenüber Elektrolyten auch wirklich sind. So gibt es Eiweißlösungen von verhältnismäßig sehr geringer innerer Reibung und besonders auch solche, die schon durch geringe Elektrolytmengen gefällt werden. So hat Hammarstein<sup>1)</sup> gefunden, daß eine möglichst salzfrei gemachte neutrale Lösung von Serumglobulin durch sehr geringe Salzmengen (0,1—0,3 Proz. NaCl) koaguliert wird. Ähnliches gilt für die Lösungen von Vitellin, eines pflanzlichen Eiweißkörpers nach Erb<sup>2)</sup> usw. Obgleich es selbstverständlich erscheint, daß unter geeigneten Systembedingungen auch organische Stoffe in suspensoidem Zustande auftreten können, sei doch auf Grund der genannten Beispiele, zu denen viele andere (Farbstofflösungen usw.) hinzugefügt werden könnten, nochmals ausdrücklich hierauf hingewiesen.

Die interessantesten Übergangserscheinungen dieser Art zeigen vielleicht die kolloiden Lösungen von Lezithin und Cholesterin, deren Elektrolytkoagulation in neuerer Zeit eingehend von O. Porges und E. Neubauer<sup>3)</sup> untersucht wurde. Um das allgemeine Resultat dieser Versuche vorwegzunehmen, sei erwähnt, daß Lezithin mehr emulsoide Eigenschaften wie das Cholesterin aufweist, daß aber beide Systeme eine ganze Anzahl suspensoider Eigentümlichkeiten zeigen. Die mehr emulsoide Natur des Lezithins äußert sich von vornherein in der Leichtigkeit, mit welcher dasselbe bei Berührung mit Wasser unter „Quellungserscheinungen“ freiwillig in kolloide Lösung geht (siehe S. 296ff.); Cholesterinsuspensioide können in der Regel nicht auf diese einfache Weise hergestellt werden.

Die wichtigsten Verschiedenheiten zwischen dem Verhal-

---

<sup>1)</sup> Hammarstein, Pflügers Arch. 18, 38; siehe auch Zeitschr. f. physiol. Chem. S. 395 (1905).

<sup>2)</sup> Erb. Zeitschr. f. Biol. 41, 1 (1901).

<sup>3)</sup> O. Porges und E. Neubauer, Biochem. Zeitschr. 7, 152 (1907).

ten von kolloiden Lezithin- und Cholesterinlösungen gegen Elektrolyte sind nun folgende: die Lezithinfällungen sind reversibel, die Cholesterinfällungen dagegen irreversibel; ersteres Verhalten entspricht dem der Emulsoide, letzteres dem der Suspensoide. Außerordentlich interessant ist der Einfluß der Kolloidkonzentration: bei Lezithinlösungen steigt die zur vollständigen Fällung nötige Salzkonzentration mit Verdünnung des Systems, während bei Cholesterinlösungen das Umgekehrte zu beobachten ist. Dies entspricht dem bereits auf S. 488 erörterten Unterschied zwischen mechanischen und elektrischen Salzfällungen. Auf den komplizierten Einfluß der Salzkonzentration wird weiter unten eingegangen werden; erwähnt sei nur, daß z. B. Erdalkalisalze Lezithin schon in merklich geringerer Konzentration fällen als Eiweißkörper. Weiterhin nun werden zwar beide Kolloide durch Säure gefällt, das Lezithin jedoch nicht durch Alkali, welches im Gegensatz zu seiner Fällungswirkung auf Cholesterin sogar lösend auf Lezithin wirkt. Es verhält sich somit das Lezithin wie ein saurer Eiweißkörper, das Cholesterin wie ein typisches anorganisches Suspensoid. Für den Einfluß der Ionen fanden die genannten Autoren beim Lezithin in ausgesprochener, geradezu typischer Form die Hofmeisterschen Ionenreihen sowohl für die Anionen als auch für die Kationen wieder. Aus der lösenden Wirkung z. B. von Jodiden, Cyaniden usw. ergibt sich auch hier die additive und sogar antagonistische Wirkung der Ionen, wie sie nach Wo. Pauli charakteristisch für die Neutralsalzfällung der Eiweißkörper ist. Im Gegensatz hierzu lassen sich bei der Cholesterinfällung ähnliche Ioneneinflüsse nur bei den Kationen feststellen. Außerdem steigt das Fällungsvermögen stark mit der Wertigkeit der Metallionen. Es entspricht dies durchaus dem Verhalten typischer aniontischer Suspensoide, wie denn auch nach R. Höber<sup>1)</sup> Lipoide anodische Konvektion zeigen. Auch gewisse spezifische Ionenwirkungen bei der Cholesterinfällung, z. B.

---

<sup>1)</sup> R. Höber, Physik. Chem. d. Zelle, 2. Aufl., Leipzig, 1906, 234, 260 usw.

die Nichtfällung durch Quecksilbersalze, finden sich bei anorganischen Suspensoiden wieder (siehe S. 484).

Sodann aber zeigen speziell die Lezithinfällungen Eigentümlichkeiten, die nicht oder nur in unverhältnismäßig geringerem Umfange bei Emulsoiden beobachtet worden sind. Es sind dies besonders die Erscheinungen der „unregelmäßigen Reihen“ und „Fällungszonen“ auch bei Neutralsalzen, z. B. bei Magnesium- und Ammoniumsulfaten, Eigentümlichkeiten, die sich bei typischen Emulsoiden nur unter den Schwermetallsalzfällungen wiederfinden. Bezüglich der komplizierten Einzelheiten dieser „Zonenphänomene“ und ihrer Parallelen bei anorganischen Suspensoiden muß auf die Abhandlung von O. Porges und Neubauer verwiesen werden. Auf der anderen Seite unterscheiden sich aber auch die Cholesterinfällungen von den typischen elektrischen Suspensoidkoagulationen dadurch, daß ganz abnorm hohe Salzkonzentrationen (Normallösungen und konzentriertere) erst Fällung hervorzurufen vermögen. Dagegen treten bei der Schwermetallsalzfällung beider Stoffe, wie auf Grund der Ausführungen von Abschn. c dieses Paragraphen zu erwarten ist, die elektrischen resp. elektrochemischen Vorgänge bei beiden Systemen in den Vordergrund.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß trotz der ausgezeichneten Untersuchungen von O. Porges und E. Neubauer das Studium dieser ungemein interessanten Übergangserscheinungen keineswegs erschöpft ist. So wäre z. B. eine vergleichende Untersuchung der allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser beiden Systeme (z. B. der inneren Reibung, des optischen und elektrischen Verhaltens), ferner aber auch anderer Zustandsänderungen (z. B. ihrer Adsorbierbarkeit) zweifellos geeignet, unsere Kenntnisse von dem wichtigen Einfluß der Formart der dispersen Phase wesentlich zu fördern.

*e) Schutzwirkungen von Emulsoiden auf die Elektrolytkoagulation der Suspensioide.* Die mit dem Namen „Schutzwirkung“ bezeichnete Erhöhung der Stabilität suspensoider Phasen in Gegenwart geringer Mengen emulsoider Kolloide, eine Erscheinung, auf welche bereits im § 59, c näher einge-



gangen wurde, äußert sich nun in besonders ausgesprochener Weise bei den Koagulationswirkungen der Elektrolyte. Wie besonders von R. Zsigmondy und Fr. N. Schulz<sup>1)</sup> gezeigt wurde, wird speziell die Elektrolytkoagulation der roten Goldhydrosole durch verschiedene Eiweißkörper in für die verschiedenen Kolloide charakteristischen Mengen gehindert. Man kann auf Grund dieser Verschiedenheiten die einzelnen Eiweißkörper charakterisieren. Als „Goldzahl“ bezeichnen die genannten Autoren die Anzahl von Milligrammen eines Emulsoids, welche gerade nicht mehr genügen, um den Farbumschlag des roten Goldsols in blau-violett nach Zusatz von 1 ccm einer 10prozentigen Kochsalzlösung zu verhindern. Folgende Tabelle gibt einige Beispiele.

Tabelle 18.

„Goldzahlen“ verschiedener Eiweißstoffe.	
Gelatine	0,005 bis 0,01
Casein	0,01
Globulin	0,02 bis 0,05
Merck's Albumin	0,1 bis 0,3
Amorphes Eialbumin	0,03 bis 0,06
Kristallisiertes „	2,8
Kartoffelstärke	25
Deuteroalbumosen	∞

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Schutzwirkung im allgemeinen zunimmt mit dem „Molekulargewicht“ der genannten Stoffe resp. umgekehrt variiert wie der Dispersitätsgrad derselben. Besonders das Verhalten der Albumosen, die in keiner Konzentration eine Schutzwirkung zeigen, sowie der interessante Unterschied in der Goldzahl des amorphen und kristallisierten Eialbumins weisen auf diesen Zusammenhang hin. Bezüglich der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Methode zur Charakterisierung sowohl der Eiweißkörper als überhaupt

<sup>1)</sup> R. Zsigmondy und Fr. N. Schulz, Zeitschr. f. anor. Chem. 40, 697 (1901); Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 3, 137 (1902); Neisser und Friedemann, Münch. Med. Wochenschr. 1903, No. 11; Zunz, Arch. intern. d. Physiol. 1, 427 (1904); R. Zsigmondy, Z. Erkenntn. d. Kolloide, Jena 1905, 115 usw.

der Emulsoide muß bemerkt werden, daß in Anbetracht der häufigen und weitgehenden inneren Zustandsänderungen ein und desselben Emulsoids (siehe § 67—70) dieser Methode etwas Willkürliches anhaftet. Dies zeigt schon der große Unterschied der Goldzahlen des amorphen und kristallinen Eialbumins; zweifellos ließen sich auch Eialbuminlösungen herstellen, deren Dispersitätsgrad und entsprechend deren Goldzahl innerhalb dieser Grenzen variiert.

*f) Gegenseitige Fällung von Kolloiden; kolloide Koagulation.* Schon von H. Picton und S. E. Linder<sup>1)</sup>, in der Folge besonders von W. Biltz<sup>2)</sup>, M. Heidenhain<sup>3)</sup>, M. Neisser und U. Friedemann<sup>4)</sup>, V. Henri, Lalou, Mayer und Stodel<sup>5)</sup>, H. Freundlich<sup>6)</sup>, J. Billitzer<sup>7)</sup>, K. Landsteiner und Jagic<sup>8)</sup>, U. Friedemann<sup>9)</sup>, B. H. Buxton und O. Teague<sup>10)</sup> und vielen andern wurde gefunden, daß auch kolloide Phasen sich gegenseitig ausfällen können. Interessanterweise ergab sich als die wichtigste Bedingung für das Eintreten derartiger gegenseitiger, von Buxton und Teague auch als „kolloide Koagulation“ bezeichneten Vorgänge das Verhältnis der elektrischen Ladungen der kolloiden Phasen. Es

---

<sup>1)</sup> H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 71, 568 (1897).

<sup>2)</sup> W. Biltz, Chem. Ztg. 27, 947 (1903); Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1095, 1133 usw. (1904).

<sup>3)</sup> M. Heidenhain, Pflügers Arch. f. Phys. 90, 115 (1902); 96, 439 (1903).

<sup>4)</sup> M. Neisser und U. Friedemann, Münchn. Med. Wochenschr. 1903, Nr. 11.

<sup>5)</sup> V. Henri, Lalou, Mayer und Stodel, Compt. rend. d. l. Soc. de Biol. 55, 1666 (1903).

<sup>6)</sup> H. Freundlich, Z. f. physik. Chem. 44, 152 (1903).

<sup>7)</sup> J. Billitzer, Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 113, 1159 (1904).

<sup>8)</sup> K. Landsteiner und Jagic, Münchn. Med. Wochenschr. 1904, Nr. 27.

<sup>9)</sup> U. Friedemann, Arch. f. Hygiene 55, 361 (1906); Z. f. exper. Path. 3, 73 (1906).

<sup>10)</sup> B. H. Buxton und O. Teague, Z. f. physik. Chem. 57, 47, 64, 76 (1907); 60, 469, 489 (1908); Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. 2, 45 (1908); Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 11, 479 (1908).

stellte sich nämlich heraus, daß nur entgegengesetzt geladene Kolloide einander ausfällen können (W. Biltz). So werden z. B. die negativen Metall- und Sulfidhydrosol gefällt durch die positiven Hydroxyde und positiven Farbstoffe wie Magdalarot, Bismarckbraun usw. Umgekehrt können durch Zusatz gleichsinnig geladener Kolloide sogar Verringerungen des Dispersitätsgrades eintreten; so fand J. Billitzer (l. c.), daß eine trübe elektronegative Aufschwemmung von Benzopurpurin bei Zusatz der ebenfalls negativen Metallsulfide klar wurde und ihre Färbung änderte. Dies Verhalten erinnert außerordentlich an die auf S. 334 geschilderten Einflüsse verschiedener Ionen auf die Teilchengröße von Kolloiden.

Von großer Wichtigkeit erscheint weiterhin die ebenfalls zuerst von W. Biltz gefundene Tatsache, daß die gegenseitige Ausflockung kolloider Phasen nur bei einem bestimmten Mengenverhältnis derselben vollständig ist. Fügt man z. B. zu einer gegebenen Menge Goldhydrosol einige Tropfen eines kolloiden Hydroxydes, so bemerkt man zunächst kaum eine Veränderung. Bei weiterem Zusatz beginnt das System indessen auszuflocken; diese Ausflockung ist bei einer bestimmten Hydroxydkonzentration vollständig. Setzt man nun weitere Mengen Hydroxyd hinzu, so wird die Ausflockung wieder unvollständig, ja bei sofortigem Zusatz sehr großer Hydroxydmengen bleibt die Flockung wieder vollkommen aus. Dies Verhalten, insbesondere das Auftreten einer „Flockungszone“, erinnert lebhaft an das „Zonenphänomen“ bei der Elektrolytfällung der Suspensioide (siehe S. 480) und vielleicht noch mehr an die Schwermetallsalzfällung der Eiweißkörper. In der Tat wurde oben bereits angedeutet, daß man nach dem Vorgange von W. Biltz und Wo. Pauli die in verdünnteren Schwermetallsalzlösungen hydrolytisch abgespalteten kolloiden Hydroxyde als die eigentlichen Koagulatoren bei diesen Fällungen ansehen kann.

Von B. H. Buxton und O. Teague ist sodann auf die große Wichtigkeit des Dispersitätsgrades zweier kolloider Phasen für die Vollständigkeit ihrer Ausflockung aufmerksam gemacht worden. Hochkolloide (hochdisperse) Phasen flocken



einander bei gewissen bestimmten Konzentrationen vollständig aus, so daß die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar und farblos wird. Kolloide niedrigen Grades (geringer Dispersität) flocken einander in keiner Konzentration vollständig aus. In allen Fällen ist die überstehende Flüssigkeit gefärbt oder getrübt. Bezüglich weiterer Einzelheiten muß auf die zitierten Arbeiten von Buxton und Teague verwiesen werden. Nur sei noch erwähnt, daß es zur Ausflockung negativer organischer Kolloide bei höherer Temperatur größerer Mengen z. B. positiver Farbstoffe bedarf als bei niedrigerer Temperatur. Merkwürdigerweise gilt dies nicht für die Fällung anorganischer Kolloide und für die Ausflockung durch basische Hydroxyde, Vorgänge, bei denen das zur vollständigen Koagulation nötige Mengenverhältnis sich als unabhängig von der Temperatur erweist.

Für die allgemeine Theorie der elektrischen Koagulationsvorgänge kann aus diesen Versuchen der wichtige Satz abgeleitet werden, daß überhaupt entgegengesetzt geladene disperse Phasen beliebigen Dispersitätsgrades einander auszufällen vermögen (R. Höber<sup>1</sup>). Im speziellen hat dann J. Billitzer experimentell die Auffassung zu stützen gesucht, daß die gegenseitige Ausfällung zweier kolloider Phasen dann vollständig sein wird, wenn das Mengenverhältnis der beiden Kolloide im umgekehrten Verhältnis steht zu dem Verhältnis ihrer Ladungsgrößen pro Mengeneinheit. Es müssen also m. a. W. von einem schwach geladenen Kolloid größere Mengen zu einem bestimmten entgegengesetzt geladenen anderen hinzugegeben werden als von einem stark geladenen. Unter der Annahme, daß die Menge der bei der Fällung adsorbieren Ionen proportional der Ladungsgröße des Kolloids ist, ließ sich in der Tat aus den Titeränderungen der einzelnen mit Elektrolyten gefällten Hydrosole das Ladungsverhältnis bestimmen und in den angegebenen Zusammenhang mit dem für die Ausflockung optimalen Mengenverhältnis bringen.

Schließlich sei noch auf die außerordentliche Wichtigkeit,

---

<sup>1</sup>) R. Höber, Physik. Chem. d. Zelle, 2. Aufl. Leipzig 1906, 223.

welche diese gegenseitigen Kolloidfällungen für die Immunochemie und insbesondere für die Agglutinationserscheinungen besitzen, hingewiesen. Die wichtigste einschlägige Literatur über diese Beziehungen ist bereits auf S. 405 mitgeteilt worden.

*g) Koagulationswirkungen des elektrischen Stroms.* Wie von fast allen Forschern, welche die kataphoretischen Erscheinungen kolloider Lösungen untersuchten, beobachtet wurde, findet bei anhaltendem Durchgang namentlich stärkerer Ströme eine Koagulation der kolloiden Phase statt (siehe § 50). Am eingehendsten untersuchten diese elektrischen Koagulationserscheinungen A. Lottermoser und E. von Meyer<sup>1)</sup>, W. Spring<sup>2)</sup>, R. Zsigmondy<sup>3)</sup>, J. C. Blake<sup>4)</sup>, A. Schmauß<sup>5)</sup>, E. Müller und P. Bahntje<sup>6)</sup>, W. Biltz<sup>7)</sup> usw. Im einfachsten Falle scheidet sich ein Kolloid an der ihm entgegengesetzt geladenen Elektrode in verschieden grob disperser Form ab. Derartige Beispiele sind von A. Lottermoser, W. Biltz u. a. beobachtet worden. Indessen gibt es auch viel kompliziertere Fälle, in denen sowohl eine Abscheidung desselben Kolloids an beiden Polen, allerdings meist in verschiedenen Mengen, erfolgt, als auch solche, in denen die Koagulation in der Mitte und an anderen Stellen innerhalb des elektrischen Feldes erfolgt. Diese Fällungen entsprechen im allgemeinen den auf S. 242 beschriebenen abnormen kataphoretischen Erscheinungen. Ein extremer Fall ist von A. Schmauß (l. c.) beobachtet worden, der bei der Koagulation von Metallsolen auf Glasplatten, durch die er einen elektrischen Strom schickte, fünf Zonen, in denen abwechselnd Fällung und Nichtfällung stattfand, unterscheiden konnte. Eine technisch interessante Ko-

---

<sup>1)</sup> A. Lottermoser und E. von Meyer, J. f. prakt. Chem. (2) 56, 241 (1897); Anorg. Koll. Stuttgart 1901, 76.

<sup>2)</sup> W. Spring, Bull. Ac. Roy. Belg. [3] 35, 780 (1898).

<sup>3)</sup> R. Zsigmondy, Z. f. Elektrochem. 4, 63 (1897).

<sup>4)</sup> J. C. Blake, Sill. Amer. Journ. Science (4) 16, 433 (1903); Z. f. anorg. Chem. 39, 72 (1904).

<sup>5)</sup> A. Schmauß, Drudes Ann. d. Physik 18, 13 (1905).

<sup>6)</sup> E. Müller und P. Bahntje, Z. f. Elektrochem. 12, 317 (1906).

<sup>7)</sup> W. Biltz, Z. f. Elektrochem. 14, 567 (1908).

agulation mittels des elektrischen Stromes ist die sogenannte „Glanzgalvanisation“ nach E. Müller (l. c.). Es gelingt, durch Zusatz geringer Mengen organischer Emulsoide Metallhydrosole in außerordentlich gleichmäßiger, spiegelblanker Form an einer entgegengesetzt geladenen Oberfläche zu koagulieren.

Über die Theorie dieser Vorgänge wissen wir zurzeit nur sehr wenig; einige Gesichtspunkte für die begriffliche Analyse derselben werden sich aus den Erörterungen des folgenden Abschnittes ergeben.

#### *h) Theorie der direkten elektrischen Koagulationen.*

1. Allgemeines. Überblickt man die im vorliegenden Paragraphen geschilderten Erscheinungen der direkten elektrischen Koagulationen, d. h. der elektrischen Fällungen, welche nicht auf einfacher Ladungsentziehung beruhen, so erhält man zweifellos den Eindruck einer außerordentlichen, fast verwirrenden Mannigfaltigkeit und einer entsprechenden Kompliziertheit der möglichen Wirkungsweisen elektrischer Energie. Man wird angesichts dieser Tatsache auch nicht erstaunt sein, wenn die Theorie dieser Erscheinungen, d. h. ihre begriffliche Verknüpfung, heute noch keineswegs eine endgültige Form angenommen hat. Es entspricht dieser Sachlage fernerhin, daß eine große Anzahl verschiedener elektrischer und elektrochemischer Theoreme dieser Koagulationsvorgänge aufgestellt worden sind, und daß heute noch keineswegs eine Einigung zwischen denselben erfolgt ist. In der Tat vermag man auch nicht, diese einzelnen Theoreme gegeneinander auszuspielen, da jedes derselben wenigstens eine bestimmte Gruppe elektrischer Koagulationen ausgezeichnet verständlich zu machen imstande ist. Nur das allgemeine theoretische Prinzip der elektrischen Koagulationen, das die einzelnen Koagulationstheoreme in koordinativer Weise miteinander verknüpft, scheint noch nicht gefunden worden zu sein. Es muß auch beachtet werden, daß ein systematisches Studium der Theorie der elektrischen Koagulationen nicht älter als 10 Jahre ist, und daß wir auch über manche der elementarsten hier in Frage



kommenden elektrischen Erscheinungen, z. B. über die Vorgänge der Kontaktelektrisierung, noch keineswegs im klaren sind.

Es ist im Rahmen des vorliegenden Buches nicht möglich, sämtliche elektrische Koagulationstheoreme und ihre Modifikationen vorzuführen, schon darum nicht, weil ungefähr jeder Forscher, welcher sich über dieses Thema geäußert hat, in seinen Ansichten von denen der übrigen abweicht. Nur auf zwei dieser Theoreme, die besonders große Gruppen elektrischer Koagulationsvorgänge unserem Verständnis näher zu bringen vermögen, in entsprechender Weise auch allgemeinere Anerkennung gefunden haben und schließlich auch auf den vielleicht allgemeinsten elektrischen Erscheinungen sich aufbauen, soll hier eingegangen werden. Es sind dies die J. Billitzersche „Kondensationstheorie“ und die H. Freundlichsche „Adsorptionstheorie“ der elektrischen Koagulation. Es wird sich überdies zeigen, daß beide Theorien nicht unwesentliche Zusammenhänge haben. Betont sei aber von vornherein, daß auch diese beiden Theorien zurzeit nur beschränkte Anwendbarkeit besitzen, so daß sich Erscheinungen finden, welche nur in gezwungener Weise oder gar nicht mit ihnen verknüpft werden können.

2. Die Kondensationstheorie der elektrischen Koagulation. J. Billitzer<sup>1)</sup> ging aus von dem Nachweis, daß die Koinzidenz zwischen isoelektrischem Punkte und maximaler Instabilität, wie sie der Hardy-Bredigschen Theorie der Elektrolytfällung zugrunde liegt (siehe S. 474), keineswegs immer zutrifft, so daß es m. a. W. auch noch andere elektrische Koagulationen außer den durch Ladungsentziehung hervorgerufenen gibt. Auf die diesem Schlusse zugrunde liegenden Versuche ist bereits mehrfach (siehe S. 235, 472 usw.) hinge-

---

<sup>1)</sup> J. Billitzer, Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 111, 1393 (1902); 113, 1159 (1904); Z. f. physik. Chem. 45, 307 (1903); 51, 129 (1905); Koll.-Zeitschr. 1, 225 (1907). Es sei hervorgehoben, daß im Texte nicht streng die Billitzerschen Anschauungen, sondern bereits einige Modifikationen derselben, wie sie sich auf Grund der kritischen Erörterungen von R. Höber, The Svedberg, H. Freundlich u. a. ergeben, mitgeteilt werden.

wiesen worden. Ganz allgemein zeigte Billitzer, „daß die fällende Wirkung, die ein Elektrolytzusatz auf Kolloide ausübt, gar nicht daran gebunden ist, daß bestehende Potentialdifferenzen der Teilchen gegen die Lösung aufgehoben oder auch nur vermindert werden, daß zugesetzte Elektrolyte ein Kolloid vielmehr auch dann ausfällen, wenn ihr Zusatz den elektrischen Gegensatz ganz unbeeinflußt läßt, ja wenn er die Potentialdifferenzen zwischen Teilchen und Lösung sogar erhöht.“

Billitzers eigene Theorie beginnt nun mit einer speziellen Theorie über den so vielfach diskutierten Vorgang der Kontaktelektrisierung, z. B. eines Metalls in einer stark ionisierenden Flüssigkeit. Im Gegensatz zu der bekannten Helmholtzschen Annahme, die in dem Vorhandensein einer sog. elektrischen „Doppelschicht“<sup>1)</sup> die Bedingungen für die Entstehung elektrischer Oberflächenpotentiale erblickt, führt Billitzer die Entstehung elektrischer Ladungen auf das Aussenden („Abdissoziieren“) oder auch auf die Aufnahme von Ionen aus dem Dispersionsmittel zurück.<sup>2)</sup> Die kolloiden Teilchen verhalten sich also wie schwach dissoziierende Elektrolyte. Naturgemäß ist die Ladungsgröße der kolloiden Teilchen relativ klein, vor allem angesichts der Ladungen normal dissoziierter Elektrolyte. Die Elektrolytfällung kommt nun nach Billitzer so zustande, daß die nur schwach geladenen kolloiden Teilchen in elektrostatischer Weise von den entgegengesetzt geladenen Ionen des Koagulators „kondensiert“ werden, d. h. sie sich in einer so großen Zahl um diese als „Kondensationskerne“ wirkenden Ionen scharen, bis der entstehende Komplex eine „kritische Größe“ erreicht hat, bei welcher er wegen zu geringen Dispersitätsgrades usw. ausfällt. Offenbar ist hierbei eine vollständige Neutralisierung der Ladungen der koagulierenden Ionen und der kolloiden Teilchen gar nicht notwendig, da die kritische Größe bereits in einem Stadium erlangt werden

---

<sup>1)</sup> Über die Bedeutung dieser Helmholtzschen „Doppelschicht“ siehe die zit. Arbeiten von Billitzer; daselbst ältere Literatur.

<sup>2)</sup> Diese Anschauung ähnelt der von J. Perrin, J. de Chim. physique 2, 601 (1904); 3, 50 (1905); siehe auch S. 231.

kann, indem die „kondensierten“ Kolloidteilchen nur einen Teil der Ionenladung neutralisiert haben.

Diese Theorie vermag nun zwanglos die Hardysche Regel über die ausschlaggebende Rolle des dem Kolloid entgegengesetzt geladenen Ions, die Schulzesche Regel vom Einfluß der Wertigkeit des Elektrolyten, die gleiche koagulierende Wirkung von gleich dissoziierten Elektrolyten (siehe S. 484) usw. verständlich zu machen. Besonders wird auch das S. 485 geschilderte Mitreißen von Ionen bei der Fällung durch Elektrolyte durch diese Theorie erklärt, insofern als diese Erscheinung eine notwendige Konsequenz der Kondensationswirkung der Ionen ist. (Die Deutungen weiterer Kolloiderscheinungen gemäß dieser Theorie müssen in den zit. Billitzerschen Arbeiten eingesehen werden.)

Von den Einwänden, die sich nun gegen diese ansprechende Billitzersche Theorie erheben lassen, sei zunächst der von R. Höber<sup>1)</sup> gegen den von Billitzer postulierten Zusammenhang zwischen elektrischer Stabilität und Teilchengröße genannt. Billitzer vertrat die Ansicht, daß z. B. Emulsoide wie die Eiweißkörper darum erst von größeren Elektrolytkonzentrationen gefällt werden, weil in diesen Systemen die Teilchen besonders klein sind, andererseits aber auch in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens mit den kondensierenden Ionen geringer ist. R. Höber wies nun darauf hin, daß ebenso wie bei Suspensoiden auch bei Emulsoiden alle Dispersitätsgrade auftreten können, so daß die Verschiedenheit in der Stabilität gegen Elektrolyte nicht auf einen prinzipiellen Unterschied im Dispersitätsgrade dieser zwei Klassen kolloider Lösungen zurückgeführt werden kann. Sodann ist von The Svedberg<sup>2)</sup> gezeigt worden, daß die Billitzersche Theorie zwar gut das Verhalten kolloider Lösungen mit stark ionisierendem Dispersionsmittel wie Wasser darzustellen vermag, daß sie aber das eigentümliche Verhalten

---

<sup>1)</sup> R. Höber, Physik. Chem. d. Zelle, 2. Aufl. 1906, Leipzig.

<sup>2)</sup> The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 1, 161 (1906); vergleiche dazu J. Billitzer, ibidem 225 (1907).



von Metallen in organischen Dispersionsmitteln gegenüber elektrolytischen Verunreinigungen, ein Verhalten, das den auf S. 471 beschriebenen Fällungsvorgängen ähnelt, nicht verständlich macht. Zusammenfassend können wir sagen, daß die Billitzersche Theorie eine große Gruppe der wichtigsten elektrischen Koagulationsvorgänge gut darzustellen vermag, daß sie aber nicht den Anspruch erheben kann, alle direkten elektrischen Koagulationen restlos zu erklären.

3. Die Adsorptionstheorie der elektrischen Koagulation. Diese von H. Freundlich<sup>1)</sup> aufgestellte Theorie der elektrischen Fällungen, speziell der Elektrolytkoagulation der Suspensioide, knüpft an die mehrfach erwähnten Erscheinungen des Mitreißens von Ionen bei der Elektrolytfällung an. Während J. Billitzer für diesen Vorgang elektrostatische Anziehungen verantwortlich macht, sieht Freundlich in diesen Vorgängen Ionenadsorptionen (siehe S. 400ff.). Naturgemäß handelt es sich hier um elektrische Adsorptionsvorgänge, wie sie für disperse Phasen mit ausgesprochener elektrischer Ladung charakteristisch sind (siehe S. 433). Es besteht zweifellos eine enge Verwandtschaft zwischen der Billitzerschen elektrostatischen „Kondensationswirkung“ und der Freundlichschen „Ionenadsorption“, insofern als gemäß den Erörterungen von § 83, c, 1 elektrische Adsorption auch nur bei entgegengesetzter Ladung der Phasen stattfindet.<sup>2)</sup> Wesentlich unterscheiden sich indessen diese beiden Grundannahmen dadurch, daß sich aus der Freundlichschen Voraussetzung einige wichtige Konsequenzen ergeben, die über die Leistungen der Billitzerschen Theorie hinausgehen. Führt man nämlich die Annahme, daß die Kondensationswirkung der Ionen eine elektrische Adsorptionserscheinung ist, durch, so ergibt sich als erste und wichtigste Folgerung die, daß die koagulierende

---

<sup>1)</sup> H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. 1, 321 (1907). — Die im Text gegebene Darstellung folgt nicht streng der von Freundlich gewählten Beweisführung, sondern geht in einigen Punkten über sie hinaus.

<sup>2)</sup> Es sei hervorgehoben, daß es sich hier um die gegenseitigen Adsorptionen disperser Phasen handelt.

Kraft eines Ions parallel mit seiner Adsorbierbarkeit gehen muß. Je stärker m. a. W. ein Ion adsorbiert wird, um so geringer muß seine zur vollständigen Koagulation nötige Konzentration sein. Wüßte man also die Fällungskonzentration eines Ions und würde man weiterhin die Adsorptionskurven der anderen Ionen kennen, so würde sich die Fällungskonzentration der letzteren einfach als der Abszissenpunkt ergeben, welcher der gleichen adsorbierten Ionenmenge entspricht. In erster Annäherung kann nun diese Folgerung auf Grund der Adsorptionsmessungen an grob dispersen festen Phasen (z. B. Kohle) geprüft werden. In der Tat fand nun Freundlich eine unverkennbare Parallelität zwischen Adsorbierbarkeit und Fällungskraft der Ionen. So flocken Säuren stärker als ihre Salze; in gleicher Weise werden die ersteren stärker als die letzteren durch Kohle adsorbiert (siehe S. 418). Desgleichen besitzen organische Kationen ein relativ hohes Fällungsvermögen; auch ihre Adsorbierbarkeit ist sehr groß. Besonders interessant gestaltet sich der Einfluß der Wertigkeit der fällenden Ionen im Sinne der elektrischen Adsorptionstheorie. Freundlich nimmt an, daß äquimolekulare Ionenmengen gleichstark adsorbiert werden, daß m. a. W. mehrwertige Ionen relativ stärker als einwertige adsorbiert werden. Diese Annahme erscheint entsprechend der auf S. 433 angedeuteten Theorie der elektrischen Adsorption nicht nur plausibel, sondern fast notwendig, insofern als die Konzentrationserhöhung an einer elektrisch adsorbierenden Oberfläche proportional der Verringerung des in dieser Oberfläche befindlichen Potentials sein muß, die Verringerung des Potentials jedoch entsprechend der Wertigkeit der in die Oberfläche gehenden Ionen erfolgen wird. Es genügt m. a. W. eine kleinere Anzahl mehrwertiger Ionen, um eine bestimmte Abnahme des Oberflächenpotentials hervorzurufen. Daß nun sowohl die Freundlichsche Annahme als auch ihre „Ableitung“ entsprechend der allgemeinen Theorie der elektrischen Adsorption der Erfahrung angemessen ist, ergibt sich aus den auf S. 485 mitgeteilten Beobachtungen, nach welchen bei der Elektrolytfällung der Suspensoide praktisch äquivalente Ionenmengen mitgerissen werden. Die Schulze-

sche Fällungsregel erhält auf diese Weise eine rationale Grundlage, die zweifellos der von W. C. D. Wetham gegebenen Ableitung auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung vorzuziehen ist. (Weitere Einzelheiten siehe in der zit. Arbeit von H. Freundlich. Erwähnt sei noch, daß eine ausführlichere Ausarbeitung dieser Theorie durch den genannten Forscher in Aussicht steht.)

Diese Adsorptionstheorie der Elektrolytfällung erhält den Vorzug einer großen Anschaulichkeit dadurch, daß sie die vielfach studierten und einfacheren Adsorptionserscheinungen mit den zweifellos komplizierteren Koagulationsvorgängen verknüpft. Sie ermöglicht hierdurch eine weitgehende interessante Parallele mit den mechanischen Koagulationen, in denen die mechanische Adsorption eine entsprechende fundamentale Rolle spielt, wie dies aus den Erörterungen von § 86 einschließlich der Andeutungen über die „negative Adsorptionstheorie“ der Neutralsalzfällungen der Emulsoide hervorgeht. Dadurch, daß sie an Stelle des Billitzerschen Kondensationsbegriffes den bestimmteren und spezielleren der elektrischen Adsorption setzt, leistet sie nicht nur dasselbe wie die Kondensationstheorie der elektrischen Koagulationen, sondern ermöglicht noch eine viel speziellere begriffliche Analyse dieser Vorgänge. Leider scheint indessen auch diese Theorie nicht für alle Fälle von Elektrolytfällungen suspensoider Phasen Geltung zu haben. So fand z. B. L. Michaelis<sup>1)</sup>, daß bei der Fällung von Suspensoiden und groben Suspensionen durch geringe Mengen Säure und Alkali analytisch nicht die Spur z. B. von mitgerissenem  $H^+$ -Ion nachgewiesen werden konnte, und in anderen Fällen standen die mitgerissenen Ionenmengen keineswegs in äquivalentem Verhältnis. So scheint auch hier die Frage nach einem einfachen und spez. rechnerischen Zusammenhang zwischen Adsorption und Koagulation noch nicht endgültig erledigt zu sein.

Es ergibt sich aus diesen Erörterungen über die wichtig-

---

<sup>1)</sup> L. Michaelis, Korányi-Richters Physik, Chem. u. Med. 2, Leipzig (1908), 371, 374.



sten Theoreme der elektrischen Koagulation, daß die Auf-  
findung des allgemeinsten elektrischen Koagulationsprinzipes,  
welches eine endgültige begriffliche Systematik dieser inter-  
essanten Erscheinungen gestattet, der zukünftigen Kolloid-  
chemie vorbehalten bleibt.

## § 89. Weitere Koagulationserscheinungen.

### *a) Koagulationen durch Temperaturvariationen.*

1. Hitzegerinnung der Eiweißkörper. In dem vor-  
hergehenden Paragraphen dieses Kapitels ist gelegentlich darauf  
hingewiesen worden, daß höhere Temperatur Koagulations-  
vorgänge verschiedener Art zu beschleunigen vermag. Von  
diesen Temperaturwirkungen unterscheidet sich die Hitzegerin-  
nung des Eiweiß dadurch, daß sie überhaupt erst bei bestimm-  
ten höheren Temperaturen mit merklicher Geschwindigkeit be-  
ginnt. Aber auch in anderer Beziehung ist die Hitzekoagulation  
des Eiweiß so stark verschieden von den bisher betrachteten  
Koagulationserscheinungen, daß L. Michaelis z. B. dieselbe  
als „außerhalb des Rahmens der allgemeinen physikalischen  
Chemie der Kolloide“ betrachtet. Diese Besonderheiten liegen  
darin, daß es sich bei der „Hitzedenaturierung“ des Ei-  
weiß um primäre chemische Vorgänge handelt, die wie  
viele andere chemische Reaktionen eine Niederschlagsbildung  
zur Folge haben. Dies geht u. a. daraus hervor, daß Eiweiß-  
lösungen nur bei saurer Reaktion und in Gegenwart  
von Neutralsalzen durch Hitze gefällt werden, daß hierbei  
starke Reaktionsänderungen auftreten, und daß das denatu-  
rierte Eiweiß sich nicht nur physikalisch, sondern insbesondere  
auch physiologisch-chemisch von dem nativen unterscheidet.  
Im übrigen gerinnen keineswegs alle Eiweißkörper bei Er-  
hitzung. Obschon deshalb ein Eingehen auf diese Erscheinun-  
gen den Rahmen des vorliegenden Buches zu überschreiten  
scheint, so soll doch auf einige Punkte hingewiesen werden,  
welche für die Mitwirkung physikalisch-chemischer Prozesse  
bei der Hitzegerinnung sprechen. Es wäre von großem Inter-  
esse, den Einfluß der im folgenden hervorgehobenen Faktoren

auch auf andere chemische Reaktionen, die unter Niederschlagsbildung verlaufen, zu untersuchen und mit der Eiweißgerinnung zu vergleichen.<sup>1)</sup>

Zunächst ist die Hitze gerinnung durchaus irreversibel. Der Einfluß der Eiweißkonzentration äußert sich darin, daß verdünnte Lösungen erst bei viel höherer Temperatur gerinnen als bei niedrigerer. Da die Hitze gerinnung des Eiweiß wie jede chemische Reaktion mit Niederschlagsbildung Zeit braucht, so variiert die Gerinnungstemperatur nicht unwesentlich mit der Schnelligkeit des Erhitzens. Von besonderem Einfluß sind sodann die Reaktion der Lösung, Menge und Art anwesender Salze und schließlich Zusätze von anderen Stoffen. Nach Wo. Pauli<sup>2)</sup>, dem wir auch auf diesem Gebiete die eingehendsten Untersuchungen verdanken, handelt es sich beim Einfluß zunächst der Salze wiederum um additive und antagonistische Ionenwirkungen; es gibt sowohl die Gerinnungstemperatur erhöhende als auch erniedrigende Ionen. Im einzelnen finden sich auch hier die Hofmeisterschen Ionenreihen wieder, wobei indessen der Einfluß der Anionen überwiegt. Bei steigender Salzkonzentration nimmt in der Regel auch die Änderung der Gerinnungstemperatur zu. Bei höheren Salzkonzentrationen erreicht die Gerinnungstemperatur entweder einen konstanten Wert, oder aber fällt in einigen Fällen wiederum ab. Bezüglich der außerordentlich komplizierten Einflüsse von gleichzeitiger Variation des Säure- und Salzgehaltes sowie des Einflusses von Alkali muß auf die zitierte Literatur verwiesen werden. Auch Nichtelektrolyte wirken sowohl gerinnungsfördernd als auch gerinnungshemmend<sup>3)</sup>. Während Alkohol z. B. die Gerinnungstemperatur

---

<sup>1)</sup> Die außerordentlich umfangreiche physiologisch-chemische Literatur muß in den entspr. Handbüchern eingesehen werden. Von neueren Darstellungen sind zu nennen: P. Rona in Oppenheimers Handb. d. Biochem. 1, 244 (1908); L. Michaelis, Korányi-Richters Physik. Chem. u. Med. 2, 391 (1908) usw.

<sup>2)</sup> Wo. Pauli, Pflügers Arch. f. Physiol. 78, 315 (1899); Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 10, 53 (1907); 11, 415 (1908); Koll.-Zeitschr. 3, 2 (1908) usw.

<sup>3)</sup> Siehe z. B. K. Spiro, Z. f. physiol. Chem. 30 (1900).

herabsetzt, erhöhen Glyzerin, verschiedene Zuckerarten und stickstoffhaltige Basen dieselbe.

Von kolloidchemisch interessanten Punkten sei noch hervorgehoben, daß bei gleichzeitiger Gegenwart größerer Säure- und Salzmengen die gerinnungsfördernde Reihenfolge der Anionen sich umkehrt und damit identisch mit der Reihenfolge der Neutralsalzkoagulationen wird. Es weist dies auf den prinzipiellen Gegensatz zwischen den die Gerinnungstemperatur beeinflussenden Wirkungen niedriger Salzkonzentrationen und den mechanischen Koagulationswirkungen höherer Salzkonzentrationen hin.

Sodann sei erwähnt, daß nach den Berechnungen von Wo. Ostwald<sup>1)</sup> und Wo. Pauli (l. c.) sowohl die Steigerung als auch die Herabsetzung der Koagulationstemperatur durch Salze namentlich in geringerer Konzentration durch eine der bekannten Adsorptionsformel analoge Gleichung dargestellt werden kann. Ist  $t$  die Gerinnungstemperatur und  $c$  die Konzentration des Salzes, so gilt die Gleichung  $\frac{1}{t} = k \cdot c^m$ , wobei  $k$  und  $m$  konstant sind. Diese Berechnungsmöglichkeit weist neben andern Punkten zweifellos darauf hin, daß bei der Hitzegerinnung der Eiweißkörper Adsorptionsvorgänge eine Rolle spielen, wie dies auch von den gen. Autoren hervorgehoben worden ist.

2. Gefrieren kolloider Lösungen. Bei der entgegengesetzten Temperaturvariation beim Abkühlen und speziell beim Gefrieren kolloider Lösungen können ebenfalls Koagulationsvorgänge eintreten. Derartige Beobachtungen sind u. a. von H. Ambronn<sup>2)</sup>, in neuerer Zeit von O. Bobertag, K. Feist und H. W. Fischer<sup>3)</sup>, A. Lottermoser<sup>4)</sup>, A. Gutbier und F. Flury<sup>5)</sup>, G. Bruni<sup>6)</sup> usw. angestellt worden. Hinzu kommen

---

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 2, 138 (1907).

<sup>2)</sup> H. Ambronn, Verh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 1891. I, 29.

<sup>3)</sup> O. Bobertag, K. Feist und H. W. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3675 (1908).

<sup>4)</sup> A. Lottermoser, ibidem 41, 3976 (1908).

<sup>5)</sup> A. Gutbier und F. Flury, ibidem 41, 4259 (1908).

<sup>6)</sup> G. Bruni, ibidem 42, 563 (1909).



zahlreiche Untersuchungen über das Gefrieren tierischer und pflanzlicher Säfte sowie ganzer Organismen, Versuche, welche ebenfalls für das Verständnis des Verhaltens von Kolloiden beim Gefrieren herbeigezogen werden können.<sup>1)</sup> Von allgemeineren Resultaten sind folgende Punkte anzuführen. Im allgemeinen lassen sich kolloide Lösungen, speziell Emulsoide, weitgehend unterkühlen. Tritt Gefrieren ein, so wird in der Regel gleichzeitig mit der Kristallisation des Eises das Kolloid koaguliert, obschon in vielen Fällen die Homogenität der räumlichen Verteilung annähernd gewahrt bleibt. Sodann ergeben sich wesentliche Unterschiede beim nachherigen Auftauen. Während Metallhydroxyde, Kieselsäure usw. wieder unverändert in ein flüssiges Hydrosol übergehen, erleiden die meisten organischen wie anorganischen Suspensioide und Emulsoide Dispersitätsverringerungen, die zu einem makroheterogenen System beim Auftauen führen. Es scheiden sich bei den letzteren Systemen beim Auftauen feste, pulverförmige und selbst kristallinische Niederschläge von reinem Dispersionsmittel. Interessanterweise werden auch Hydroxyde beim Auftauen koaguliert, wenn diese Sole weitgehend durch Dialyse von Elektrolyten befreit werden (A. Lottermoser).

#### *b) Koagulationen durch Bestrahlung.*

Auf die koagulierenden Wirkungen der  $\beta$ -Strahlen des Radiums ist bereits auf S. 472 aufmerksam gemacht worden. Es sei fernerhin erwähnt, daß alle die mit Dispersitätsverringerungen verknüpften Zustandsänderungen, welche durch Belichtung hervorgerufen werden (siehe S. 336), in extremeren Fällen auch zur Koagulation führen können. Am eingehend-

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. die Arbeiten von Müller-Thurgau, Landwirtschaftl. Jahrb. 15, 490 (1886); H. Molisch, Das Erfrieren der Pflanzen, Jena (1895); Bachmetjew, Z. f. wiss. Zool. 66, 521 (1899); 67, 529 (1900). Auch separat als „Exper. entomol. Studien“. Leipzig (1901); R. Liesegang, Koll.-Zeitschr. 1, 346 (1907) usw. Ferner die zusammenfassenden Darstellungen in R. Höber, Physik. Chem. d. Zelle, 2. Aufl. Leipzig 1906, 40ff.; W. Pfeffer, Pflanzenphysiolog. 2. Aufl. 2, 307ff.

sten wurden derartige Koagulationen durch ultraviolettes Licht, wie ebenfalls schon erwähnt, von G. Dreyer und O. Hanssen<sup>1)</sup> untersucht. Endlich seien noch die Versuche von L. Michaelis<sup>2)</sup> über den beschleunigenden Einfluß des Lichtes auf die Ausflockungen von Farbbasen erwähnt.

---

<sup>1)</sup> G. Dreyer und O. Hanssen, Compt. rend. 145, 234 (1907).

<sup>2)</sup> L. Michaelis, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 8, 40 (1906).

---

## Autorenregister.

- Abbe 155.  
 Abderhalden, E. 457.  
 Adler, J. 393, 404, 406, 411.  
 Alexander, J. 299.  
 Alexandrow, N. 38, 174.  
 Alexejew 107.  
 Allen 134.  
 Ambrohn, H. 155, 227, 228, 245, 297, 507.  
 Appeliu8 364.  
 Appleyard, J. R. 37, 403.  
 Armstrong, H. E. 11.  
 Arrheniu8, Sv. 45, 60, 61, 178, 190, 236, 343.  
 Artmann, P. 276, 343.  
 Ascoli, M. 71.  
  
 Bachmetjew 137, 508.  
 Bahntje, P. 497.  
 Bain, J. Mac. 393, 415.  
 Baru8, C. 13, 16, 17, 18, 20, 24, 151, 161, 243, 260, 441, 442, 443, 444, 478, 481.  
 Baur, E. 465.  
 Bayliß, W. M. 59, 60, 69, 391, 392, 401, 411, 412, 413, 415, 418 419, 422, 423, 424, 426, 427, 467.  
 Béchamp 207.  
 Bechhold, H. 47, 55, 152, 153, 205, 206, 207, 208, 209, 211, 276, 277, 353, 478, 479, 480, 481, 483, 484.  
 Beck, K. 105, 199.  
 Becquerel, H. 318.  
 Behre, P. 392.  
 Behring, E. von 221.  
 Bemmelen, J. M. van 10, 13, 21, 27, 30, 33, 35, 70, 111, 168, 272, 381, 382, 383, 384, 400, 401, 402, 420, 421.  
 Benson, Cl. 392, 397.  
 Berthelot 359.  
 Berzeliu8 3, 6, 19, 100.  
 Billitzer, J. 24, 29, 30, 231, 235, 240, 243, 278, 279, 283, 300, 400, 421, 459, 472, 475, 476, 483, 494, 495, 496, 499, 500, 501, 504.  
 Biltz, W. 23, 36, 61, 71, 72, 73, 160, 221, 240, 276, 283, 391, 392, 400, 401, 402, 403, 404, 478, 494, 495, 497, 502.  
 Blake, J. C. 36, 240, 241, 242, 243, 244, 300, 497.  
 Blanc, M. Le 421.  
 Bobertag, O. 507.  
 Bodaszewsky, L. J. 13.  
 Bodländer, G. 24, 478, 479.  
 Bögh 364.  
 Bordet, J. 71, 391.  
 Borschow, J. 10.  
 Bose, M. 199.  
 Braun, F. 228.  
 Bredig, G. 18, 21, 24, 29, 30, 36, 38, 42, 69, 82, 131, 138, 140, 158, 216, 218, 299, 301, 303, 470, 475, 483.  
 Brewer, W. 13, 260.  
 Brockbank 297.  
 Brown, H. T. 11, 174.  
 — R. 13, 182.  
 Brücke, E. von 130, 296, 297.  
 Bruni, G. 18, 205, 507.  
 Brunton, T. S. 460.  
 Bruyn, C. A. Lobry de 19, 21, 36, 64, 85, 152, 180, 208, 219, 275, 276.  
 Buchner, G. 318.  
 Bugarsky, St. 38, 174.  
 Buglia, G. 212, 214, 293.  
 Bunsen, R. 14.  
 Burton, E. F. 53, 54, 55, 230, 235, 240, 244, 280, 300, 473, 476, 478.  
 Buscalioni 205.  
 Bütschli, O. 27, 31, 32, 33, 34, 58, 67, 70, 110, 111, 122, 202, 211, 260, 348, 349, 350, 352, 354, 356, 357, 363, 373, 374, 375, 383, 384, 385, 386, 387, 467.  
 Buxton, B. H. 55, 71, 478, 480, 494, 495, 496.  
  
 Calcar, R. P. von 152, 154.  
 Calugareanu 205, 206.  
 Cantoni, G. 13.



- Carracido, J. R. 108, 221.  
 Chabry 205.  
 Chappuis, P. 14.  
 Chevreul 12.  
 Cholodny 167.  
 Coehn, A. 18, 23, 234, 240, 242.  
 Cornu, F. 70, 289, 401.  
 Cotton, A. 54, 124, 158, 240, 241, 245.  
 Cottrell 242.  
 Coudres, Th. Des 138, 233.  
 Craw, J. A. 71, 207, 391, 392.  
  
 Dancer, J. B. 13.  
 Dauwe 207.  
 Davis, J. 59.  
 Davis, O. C. M. 392, 440.  
 Davy 299.  
 Degen, K. 300.  
 Dewar, J. 170.  
 Ditmar, R. 72, 73.  
 Doelter, C. 289.  
 Donau, J. 62, 68, 223.  
 Donnan, F. G. 36, 37, 129, 191, 294, 297.  
 Dorn, E. 231.  
 Dovéri 318.  
 Dreyer, G. 450, 472, 509.  
 Drucker, K. 146, 465.  
 Dubois-Reymond, E. 14.  
 Dubrunfaut 207.  
 Duclaux, J. 45, 55, 56, 154, 155, 192, 193,  
 194, 244, 278, 281, 282, 307, 359, 444.  
 Düllberg, P. 174.  
 Duvernoy 363, 371.  
  
 Ebell, W. 13, 17, 478.  
 Ebner, V. von 227.  
 Eder, J. M. 196, 233, 302, 303.  
 Eduardoff, F. 181.  
 Ehrenberg, P. 70, 73, 168, 277, 282, 396,  
 401, 478.  
 Ehrenhaft, F. 54, 219, 224, 300.  
 Ehrenreich 424.  
 Eichwald 199.  
 Einstein, A. 53, 186.  
 Emslander, F. 73.  
 Engelmann, Th. 227.  
 — W. 124.  
 Erb 116, 490.  
 Esprit 420.  
 Euler, H. 470.  
 Exner, F. 182, 184, 293.  
 — S. 13, 189.  
 Eykman 207.  
 Famintzin 297, 401.  
 Faraday, M. 3, 6, 19, 100, 216, 218, 224.  
 Feist, K. 507.  
 Fernbach 207.  
 Fick, R. 12, 34, 187, 363, 386.  
 Fickendey, E. 277.  
 Filhol 14.  
 Findlay, A. 59, 60, 169.  
 Fischer, A. 71.  
 — E. 457.  
 — H. 403.  
 — H. W. 507.  
 — M. H. 258.  
 — W. 301.  
 Fizeau 155.  
 Flemming, W. 361.  
 Flury, F. 507.  
 Frankenheim 122.  
 Frei, W. 212, 214.  
 Fremy 318.  
 Freundlich, H. 22, 23, 29, 42, 48, 56, 59,  
 65, 72, 73, 99, 116, 146, 214, 231, 262,  
 278, 282, 391, 392, 396, 397, 400, 403,  
 411, 412, 413, 415, 418, 419, 421, 422,  
 423, 425, 426, 427, 430, 431, 432, 451,  
 475, 478, 479, 481, 483, 484, 485, 494,  
 499, 502, 503, 504.  
 Friedemann, U. 23, 276, 484, 493, 494.  
 Friedenthal, H. 38, 174.  
 Friedländer, J. 65, 101, 103, 105, 106,  
 107, 109, 113, 114, 115, 116, 198, 199,  
 200, 217, 238, 339, 358.  
 Fuchs 129.  
 Füchtbauer 108, 221.  
 Funcke, R. 297.  
  
 Gad, E. 296, 297.  
 Gahl 160.  
 Galeotti, G. 463, 487.  
 Garbowsky, L. 62.  
 Garrett, H. 181.  
 Gatin-Gruszevska, Z. 174, 175, 178, 221,  
 283, 348.  
 Gay-Lussac 420.  
 Geffcken, G. 169.  
 Georgievics, G. von 37, 72, 403, 427.  
 Gerstmann 14, 406.  
 Giampalmo, G. 463.  
 Gibbs, Willard 59, 135, 215, 428, 429, 431.  
 Gladstone, J. H. 11, 174.  
 Goldschmidt, F. 72, 110.  
 — R. 401.  
 Gompel, H. 207.  
 Goppelsroeder, F. 14, 68, 408, 409.  
 Gordon, D. 467, 484.

- Gouy, G. 13.  
 Graham, Thomas 6, 7, 8, 9, 11, 14, 15, 16, 18, 19, 35, 68, 82, 88, 93, 154, 162, 204, 270, 305, 307, 420.  
 Grimaux, E. 10, 18, 29.  
 Gutbier, A. 36, 62, 277, 285, 286, 317, 507.  
 Guthe 420.  
 Guthrie, F. 107, 173.
- Haber, F. 299.  
 Hales 372.  
 Hammarstein 116, 490.  
 Handowsky, H. 57, 59, 162, 200.  
 Hanriot, M. 29, 36.  
 Hanssen, O. 450, 472, 509.  
 Hardy, W. B. 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 33, 47, 53, 57, 110, 111, 235, 240, 271, 279, 308, 309, 350, 352, 353, 354, 355, 357, 371, 374, 470, 472, 478, 483.  
 Harms 420.  
 Harnack 487.  
 Hartl, F. 181, 310.  
 Hatschek, E. 153.  
 Hausmann, J. 208, 209.  
 Heide, C. C. von der 203.  
 Heidenhain, M. 71, 129, 405, 494.  
 Heintz 421.  
 Helmholtz, H. 155, 231.  
 Henri, V. 23, 47, 53, 58, 71, 73, 99, 182, 183, 185, 205, 206, 207, 273, 309, 405, 472, 494.  
 Henrich, F. 62.  
 Herzog, R. O. 178, 190, 393, 404, 406, 411.  
 Heymanns 297.  
 Hibbert, W. 11, 174.  
 Hilgard, C. 13, 478.  
 Höber, R. 49, 57, 58, 71, 102, 109, 262, 266, 405, 455, 458, 459, 464, 466, 467, 484, 491, 496, 499, 501, 508.  
 Hoff, J. H. vant 37, 129, 171.  
 Hofmeier, G. 277.  
 Hofmeister, F. 11, 12, 25, 30, 34, 36, 71, 262, 363, 364, 367, 368, 369, 386, 455, 458, 464.  
 Holde, D. 73, 105, 200.  
 Holtz, W. 13.  
 Hulett, G. 134.  
 Hulshof 164, 429.  
 Hunter 14.
- Jagic 494.  
 Jamin 363.  
 Jevons, W. S. 13.
- Johnston, J. H. 73.  
 Jordis, E. 45, 55, 56, 280, 281, 282, 307, 311.  
 Iscovesco 309, 405.  
 Junck 14, 388.  
 Jungfleisch 359.  
 Jürgensen 13.  
 Justin-Müller, E. 403.
- Kasarnowsky, H. 190.  
 Kauder 455.  
 Kaufler, F. 139.  
 Kayser, H. 14.  
 Keppeler 73.  
 Kirchhoff 440.  
 Kirchner, F. 54, 224, 228.  
 Kohlschütter, V. 62, 300.  
 Kohnstamm 164.  
 Kolkwitz 363.  
 Konowalow, D. 18, 21, 103, 173, 177, 220.  
 Köppe, H. 452.  
 Körner, Th. 72, 174, 368.  
 Krafft, F. 21, 72, 172, 363.  
 Kraus, J. 13.  
 Kröhnke, O. 73.  
 Kröker 414.  
 Krüger, Fr. 460.  
 Küspert, F. 36, 276, 278, 304.  
 Küster, F. W. 37, 414.  
 Kužel, H. 62, 306.
- Laar, J. J. van 191.  
 Lagergren, S. 37, 392, 406, 407, 412, 422.  
 Lallemand, A. 220.  
 Lalou 23, 494.  
 Landsteiner, K. 59, 60, 71, 391, 392, 411, 422, 494.  
 Larguier des Bancel, J. 345.  
 Lauer, L. 203.  
 Lea, Carey, M. 10, 36, 54, 223, 276.  
 Leduc, St. 205.  
 Lehmann, O. 26, 123, 124, 125, 242, 296, 302, 303, 472.  
 Leick, W. 204.  
 Leitz, E. 158.  
 Lemanissier, J. 283.  
 Lenard 303.  
 Levites, S. J. 57, 338, 341, 343, 345, 357, 458, 463.  
 Lewis, W. C. M. 59, 393, 397, 428, 432, 469.  
 Lewith 455, 456.  
 Liebermann, L. 38, 174, 421.  
 Liebig, J. 12, 363.

- Liesegang, R. E. 208, 209, 277, 278, 298, 508.  
 Lillie, R. S. 57, 71, 192, 194, 278, 378, 379  
 Linder, S. E. 16, 17, 18, 22, 23, 38, 56, 64, 91, 173, 174, 177, 192, 193, 216, 218, 240, 243, 316, 395, 400, 421, 451, 477, 483, 484, 494.  
 Linebarger, C. E. 38, 174, 192, 193, 450.  
 Link 122.  
 Ljubavin, N. 174.  
 Loeb, J. 45, 69, 71, 236, 401.  
 Löffler, B. 167.  
 Losev, G. 72, 403, 413, 419, 421, 422, 425.  
 Lottermoser, A. 23, 36, 38, 56, 62, 173, 174, 240, 242, 244, 276, 277, 281, 282, 295, 306, 307, 308, 393, 404, 412, 478, 497, 507, 508.  
 Lowitz 3, 6, 14, 37.  
 Lüdeking, Ch. 35, 166, 173, 363, 369, 371, 385.  
 Ludwig, C. 12, 34, 363, 366.  
 Lumière, A. 421.  
 Lüppe-Cramer 73, 277, 278, 303, 393, 404.  
  
 Macé 318.  
 Madsen, Th. 190.  
 Magnus, G. 14, 299.  
 Malfitano, G. 154, 174, 244.  
 Malkolm, H. W. 245.  
 Mann, G. 71.  
 Margosches, B. 73.  
 Martin, S. 460.  
 Mathiesen, L. 364.  
 Mathews, A. P. 483.  
 Matthews, A. 71.  
 Maxwell 129.  
 Maxwell-Garnett, J. C. 54, 224, 225.  
 Mayer, A. 13, 23, 55, 57, 69, 348, 364, 402, 405, 406, 472, 478, 494.  
 Mayr, E. 262.  
 Meißner 14, 388.  
 Mellanby, C. W. 57, 308, 309.  
 Mensbrugghe 129.  
 Merklen, F. 72, 110, 111, 112.  
 Metcalf, M. V. 397.  
 Meyer, E. von 23, 240, 242, 276, 478, 497.  
 — W. 38, 174, 207.  
 — K. 205.  
 Michaelis, L. 55, 59, 60, 91, 129, 209, 221, 231, 276, 277, 295, 392, 395, 405, 416, 418, 422, 423, 424, 425, 464, 483, 485, 504, 505, 506, 509.  
 — W. (Vater u. Sohn) 73.  
 Michel 174.  
 Mie, G. 54, 224, 225.  
  
 Milner, R. 59, 392, 397, 431, 432.  
 Möhlau, R. 276.  
 Molisch, H. 157, 508.  
 Monde 420.  
 Morris, G. H. 11, 174.  
 Morse, H. W. 205, 208, 209, 210.  
 Mouton, H. 54, 124, 158, 240, 241, 245.  
 Much 71, 221, 276.  
 Müller, A. 47, 276, 300, 306, 403, 497, 498.  
 — M. 404.  
 Müller-Thurgau 137, 508.  
 Muncke 13.  
 Muthmann, W. 10.  
 Nägeli, A. E. 13, 33, 227, 420.  
 — C. 363.  
 Nasse, O. 30, 464.  
 Neimann, E. 319.  
 Neißer, M. 23, 484, 493, 494.  
 Nell, P. 205.  
 Nernst, W. 191, 231, 233, 359, 483.  
 Neubauer, E. 296, 484, 490, 492.  
 Neuberg, C. 311, 319.  
 Neumann, W. 48, 65, 99, 116, 214.  
 Nicolle 71.  
 Noyes, A. A. 48, 99, 369.  
 Ober, E. J. 24, 395, 400, 421, 478.  
 Oker-Blom, M. 244, 367.  
 Ostwald, Wilh. 3, 14, 17, 21, 37, 42, 106, 120, 122, 127, 129, 134, 137, 146, 167, 169, 180, 187, 188, 208, 209, 229, 292, 359, 389, 392, 407, 409, 410, 412, 413, 414, 415, 422, 429, 430, 436, 439, 451, 462, 507.  
 — Wo. 31, 42, 48, 49, 50, 57, 59, 60, 61, 65, 71, 72, 80, 82, 83, 102, 105, 169, 194, 201, 258, 275, 291, 364, 365, 367, 378, 391, 393, 402, 408, 415, 435, 441, 448, 466.  
 Paal, C. 36, 62, 143, 276, 278, 313.  
 Pantanelli 207.  
 Panum 454.  
 Pappadà, N. 18, 174.  
 Parks 388.  
 Päßler 364.  
 Paternò, E. 11, 17, 174.  
 Pauli, Wo. 25, 26, 34, 54, 57, 58, 59, 69, 71, 108, 159, 162, 200, 202, 235, 238, 240, 244, 249, 262, 264, 266, 271, 272, 279, 344, 346, 347, 364, 365, 367, 369, 370, 371, 380, 381, 384, 385, 391, 393, 401, 402, 415, 455, 458, 459, 460, 461, 466, 467, 471, 474, 487, 489, 491, 495, 506, 507.



- Pawlow 137.  
 Payen 14.  
 Pelet-Jolivet, L. 59, 72, 393, 403, 418, 422, 423, 424, 425, 427.  
 Pemsel 303.  
 Pernter 219.  
 Perrin, J. 48, 53, 55, 99, 231, 236, 279, 283, 307, 444, 445, 471, 473, 478, 500.  
 Pfeffer, W. 192, 193, 372, 508.  
 Philipps, P. 54, 244.  
 Picton, H. 16, 17, 18, 22, 23, 38, 56, 64, 91, 173, 174, 177, 192, 193, 216, 218, 240, 243, 316, 395, 400, 421, 451, 477, 483, 484, 494.  
 Pierce, G. W. 205, 208, 209, 210.  
 Pincussohn, L. 209, 277.  
 Planck, M. 224.  
 Plücker 299.  
 Pockels, A. 212.  
 — F. 54, 219, 224, 225.  
 Porges, O. 484, 490, 491.  
 Posternak, S. 21, 26, 30, 266, 455, 458.  
 Pouillet 14, 388.  
 Prange, A. J. A. 10, 218.  
 Pringsheim, N. 210, 211.  
 Procter, H. R. 73.  
 Prost, E. 10, 22, 477.  
 Purgotti 205.  
  
 Quincke, H. 363, 370.  
 — G. 13, 14, 21, 27, 30, 33, 57, 58, 110, 122, 124, 185, 196, 211, 212, 231, 235, 242, 260, 276, 277, 296, 350, 374, 406, 472, 478.  
  
 Raehlmann, E. 221, 276, 278, 283.  
 Ramsay, W. 13, 478.  
 Ramsden, W. 27, 30, 212, 397.  
 Rankine, A. O. 203.  
 Raoult, F. 171.  
 Rayleigh, Lord 135, 212, 225.  
 Regnauld, J. 13.  
 Reichardt, Carl 158.  
 Reid, E. W. 192, 193, 205.  
 Reidemeister, W. 346.  
 Reiger, R. 203.  
 Reinke, J. 363, 372.  
 Reitlinger, E. 13.  
 Resenscheck, F. 317.  
 Reuß 13, 239.  
 Reveil 205.  
 Rewald, B. 319.  
 Reynold 135.  
 Rohde, E. 392, 397.  
 Rhumbler, L. 258.  
  
 Richter, B. J. 3, 6, 16, 17, 19, 100, 119.  
 Riecke, E. 363.  
 Righi, A. 301.  
 Ringer, S. 339.  
 Ritter 299.  
 Robertson, T. B. 45, 60, 61, 62, 139, 308, 309, 393, 399, 402, 415.  
 Rodewald, H. 34, 363, 364, 371, 372.  
 Rohland, P. 73.  
 Rohloff, C. 203.  
 Römer 221.  
 Rona, P. 277, 344, 455, 466, 467, 506.  
 Röntgen, W. 14, 388.  
 Rose, G. 167.  
 Rossi, C. 201.  
 Rothert 364.  
 Rothmund, V. 103, 105, 106, 107, 113, 199, 217, 339, 345, 358, 359, 453, 461, 462, 463.  
 Roever, F. 23, 240.  
 Rücker 135.  
  
 Sabanejew, A. 11, 38, 46, 173, 174.  
 Sachs, W. 196.  
 Salkowski, E. 460.  
 Saussure, A. 14.  
 Scarpa, O. 54, 201, 227, 244, 245, 300.  
 Schade, H. 67, 70, 71.  
 Shaffer, P. 478.  
 Schaeffer, G. 55, 57, 348.  
 Scheerer, Th. 12, 477, 478.  
 Scheffer, W. 303.  
 Schenk, R. 428.  
 Schidrowitz, P. 73.  
 Schiff, H. 36, 318.  
 Schlössing, Ch. 12, 478.  
 Schmauß, A. 236, 497.  
 Schmidt, G. C. 37, 414.  
 Schneider, E. A. 10, 16, 17, 18, 20, 36, 151, 161, 243, 441, 443.  
 Schönbein 14, 407.  
 Schroeder, P. von 34, 57, 72, 104, 200, 204, 338, 340, 341, 342, 343, 344, 364, 369, 380.  
 Schryver, S. B. 455.  
 Schulten, de 318.  
 Schultz-Sellack 302.  
 Schulz, Fr. N. 276, 493.  
 Schulze, F. 12, 478.  
 — H. 10, 18, 29, 306, 477, 482.  
 Schumacher 207.  
 Schwalbe, C. G. 71, 72, 403, 427.  
 Schwendener 33, 227.  
 Seyewetz 421.  
 Shinjo 203.

- Siebert 71, 221, 276.  
 Siedentopf, H. 20, 54, 88, 156, 158, 220, 222, 224.  
 Slyke, D. D. van 393.  
 — L. L. van 393.  
 Smits, A. 172.  
 Smoluchowsky, M. von 53, 186.  
 Soret, J. L. 220.  
 Spence, D. 73.  
 Spiro, K. 26, 27, 30, 34, 57, 58, 71, 110, 111, 207, 262, 364, 367, 455, 460, 506.  
 Spring, W. 10, 19, 21, 22, 24, 219, 220, 240, 401, 422, 477, 483, 485, 497.  
 Springer, G. 72.  
 Stahl, F. 196.  
 Stark, J. 30, 275, 301, 397.  
 Starling, E. H. 192.  
 Steele, B. D. 346.  
 Stefan 205.  
 Steinbrinck 363.  
 Steinkopff, Th. 72.  
 Steinwehr, H. von 138.  
 Steubing, W. 54, 222, 224, 225, 241.  
 Stiasny, E. 68, 72, 404.  
 Stodel 23, 494.  
 Stoeckl, K. 18, 23, 54, 216, 218, 224, 240.  
 Stoffel 205, 206, 353.  
 Stokes 440.  
 Straßburger, E. 196.  
 Svedberg, The 52, 55, 62, 63, 65, 89, 131, 176, 183, 184, 185, 186, 223, 226, 230, 241, 275, 280, 281, 285, 290, 300, 301, 304, 305, 316, 401, 444, 473, 499, 501.  
 Szilard, B. 309.  
 Tammann, G. 103, 173, 177, 204.  
 Tarczynski, St. de 401.  
 Teague, O. 55, 71, 478, 494, 495, 496.  
 Terroine, E. 55, 57.  
 Thomson, J. J. 139, 233, 301, 439.  
 Thoulet, J. 14, 406, 478.  
 Tommasi, D. 478.  
 Townsend 244.  
 Traube, J. 431.  
 — M. 211, 340.  
 Ulescher, K. 392.  
 Vandevelde 207.  
 Vanino, L. 18, 23, 54, 62, 181, 216, 218, 224, 240, 304, 310.  
 Vanzetti 205.  
 Velde, A. van de 318.  
 Virchow, H. 296, 454.  
 Vogelsang 122.  
 Voigtländer 204.  
 Volbehr 363.  
 Volkmann, P. 14, 388.  
 Vries, H. de 205.  
 Waals, van der 135.  
 Walker, J. 37, 403.  
 Warrington, R. 421.  
 Weber, C. O. 72, 73.  
 Weimarn, P. P. von 43, 50, 51, 62, 63, 82, 102, 112, 114, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 125, 142, 143, 144, 157, 275, 286, 287, 306, 307, 308, 311, 312, 315, 318, 319, 320.  
 Weinmayr 158.  
 Wenz 456.  
 Weppen 14, 420.  
 Whetham, W. C. D. 22, 205, 473, 478, 482, 504.  
 White, C. P. 297.  
 Whitney, W. R. 24, 53, 240, 241, 244, 369, 395, 400, 421, 478.  
 Wiedemann, E. 12, 35, 363, 369, 371.  
 — G. 13, 231, 239.  
 Wiener, Chr. 13, 183, 185.  
 Wilhelmy 14, 388.  
 Winkelblech, K. 397.  
 Winkler, Cl. 306.  
 Winssinger, C. 10, 477.  
 Wislicenius, H. 68, 393.  
 Wöhler, L. 306.  
 Wolf 303.  
 Wolff, L. H. 85, 180, 219.  
 Woodcock 205.  
 Woudstra, H. W. 101, 198.  
 Wright, L. T. 10.  
 Wüllner, A. 171.  
 Wyruboff, G. 18, 29.  
 Yenounow 205.  
 Zacharias, P. D. 18, 21, 30, 71, 72, 403.  
 Zangger, H. 71, 191, 210, 211, 391, 405, 411.  
 Zawidzki, J. 392, 397.  
 Zeiß, Carl 158.  
 Ziegler, J. 205, 206, 207, 208, 211, 353.  
 Zimmermann, M. R. 276.  
 Zlobicki, 101, 212, 214.  
 Zott 207.  
 Zsigmondy, R. 20, 23, 28, 29, 36, 47, 48, 50, 52, 54, 62, 64, 87, 89, 90, 94, 100, 108, 121, 152, 156, 158, 181, 182, 184, 185, 186, 217, 218, 219, 220, 221, 223, 224, 225, 226, 228, 240, 276, 283, 307, 316, 320, 404, 493, 497.  
 Zunz, E. 276, 493.

# Sachregister.

	Seite		Seite
Abwässer . . . . .	73	Adsorptionserscheinungen	
Additive Ionenwirkungen . . . . .	25	allgem. Ergebnisse der . . . . .	409
Adsorbentien, feste . . . . .	395	— von Gasen . . . . .	169
— gasförmige . . . . .	397	— Literatur der . . . . .	390
Adsorbendum, Einfluß des Dis-		— in Lösungen . . . . .	37
persitätsgrades auf das. . . . .	416	— an festen Oberflächen . . . . .	12
Adsorbierbarkeit, Einfluß von		— Systematik der . . . . .	393
Elektrolyten auf die . . . . .	423	— in zweiphasigen Systemen . . . . .	168
Adsorption . . . . .	390	— Verbreitung der . . . . .	390
— antagonistische u. komplexe . . . . .	435	Adsorptions- und Oberflächen-	
— chemische . . . . .	434	spannungsbewegungen . . . . .	256
— elektrische . . . . .	422, 433	Adsorptionsform . . . . .	419
— mechanische . . . . .	429	Adsorptionsgleichgewicht . . . . .	410
— negative . . . . .	37, 406, 465	Adsorptionshydrate . . . . .	383, 465
— spezifische . . . . .	419	Adsorptionskoagulationen,	
— thermische . . . . .	433	mechanische . . . . .	453
— Einfluß der Temperatur . . . . .	426	Adsorptionsmediums, Einfluß	
— Einfluß der Temperatur auf		des . . . . .	418
zweiphas. . . . .	170	Adsorptionstheorem, das allg. . . . .	434
— Einfluß v. Zusätzen auf die. . . . .	418	Adsorptionstheorie der elektr.	
— Erscheinungen der . . . . .	395	Koagulation . . . . .	502
— Gewöhnungserscheinungen bei. . . . .	411	Adsorptionsverbindungen 35,	
— Konzentrationsformel der. . . . .	413	. . . . .	382, 398
— Stöchiometrie der . . . . .	417	— spezielles über . . . . .	400
— Theorie der . . . . .	428	Adsorptionsvorgänge, Bezie-	
— die energet. Arten der . . . . .	432	hungen zwischen verschiedenen . . . . .	435
— der Energiequellen. . . . .	394	— Kinetik der . . . . .	411
— und Dispersitätsgrad . . . . .	393	— Reversibilität der . . . . .	412
— und Formart . . . . .	394	Adsorptionszersetzungen . . . . .	419
— und Quellung . . . . .	388	Agrikulturchemie . . . . .	69
— u. Verteilg. molekulardisp. Phas. . . . .	436	Allgemeine physikal.-chem. Auf-	
Adsorptionen, gegenseitige, von		fassung der Kolloidchemie . . . . .	41
Kolloiden . . . . .	404	Analogien zwischen groben Sus-	
— — disperser Systeme . . . . .	398	pensionen u. „lyophoben“ Koll. . . . .	100
— positive u. negative . . . . .	393	Anätzung, Darstellung durch . . . . .	306
— sekundäre Vorgänge im Ver-		Anionen, Einwirkung der, auf	
laufe von . . . . .	438	Zustandsänderungen . . . . .	265
Adsorptionsbewegungen . . . . .	437	Anpassungserscheinungen . . . . .	486
Adsorptionserscheinungen II, 59		Antagonistische u. komplexe	
— quant. Charakteristik der. . . . .	409	Adsorption . . . . .	435
— Definition der . . . . .	390		



	Seite		Seite
Assoziation, Einfluß von, auf d.		Dichteverhältnisse in Koll.	164
Niederschlagsform . . . . .	319	Dielektrizitätskonstante,	
Auflösung, kolloide . . . . .	294	Stabilität koll. Systeme und .	279
Auspreßbarkeit v. Gallerten	354, 372	Diffusion v. Koll. in Gallerten	207
		— von Molekulardispersoiden in	
Backen . . . . .	73	Gallerten . . . . .	204
Beersche Regel bei Kolloiden .	226	— kolloider Systeme . . . . .	186
Belichtung, Entstehung disper-		Diffusionserscheinungen in	
ser Systeme durch. . . . .	302	Gallerten . . . . .	204
Bestrahlung, Koagulat. durch	508	Diffusionsgeschwindigkeiten	
Beugungserscheinungen . .	156	kolloider Phasen . . . . .	188
Bewegungserscheinungen in		Diffusionskoeffizienten von	
koll. Systemen . . . . .	52	Dispersoiden . . . . .	189
— — und ihre Resultate . . . .	182	Diffusionsvermögen, Krystalli-	
Brauerei . . . . .	73	sierbarkeit und . . . . .	7
Brownsche Bewegung . . .	12, 182	Dilatationen . . . . .	166
— Bewegungstheorie . . . . .	185	Diskontinuität der Materie . .	141
— Bewegung u. elektrostatische		Disperse Phase und Dispersions-	
Abstoßung . . . . .	185	mittel . . . . .	82
— — u. photochemische od. photo-		— heterogene Systeme, Koll. als	80
mechanische Effekte . . . .	185	Dispersion, direkte mechanische	292
— — und die Konzentration . .	184	— freiwillige . . . . .	294
— — und spez. Oberfläche . . .	183	— stabilisierende Wirkung d. frei-	
— — u. die Temperatur . . . .	184	willigen. . . . .	283
— — u. die Temperatur- od. Ver-		Dispersionen, eigentliche oder	
dunstungsströme . . . . .	185	grobe . . . . .	88
— — u. Viskosität des Disper-		Dispersionsmethoden zur Her-	
sionsmittels . . . . .	184	stellung kolloider Systeme . .	290
— — u. chem. Wirkungen zwisch.		— chemische . . . . .	305
Dispersionsmittel u. disperser		— elektrische . . . . .	299
Phase . . . . .	185	— mechanische . . . . .	292
— — stabilisierende Wirkung der	278	Dispersionsmittel . . . . .	82
		— Einfluß des, auf den Dispersi-	
Cassiussche Goldpurpur . . . .	404	tätsgrad . . . . .	330
Chemische Adsorption. . . . .	434	Dispersität, instabilisierende Wir-	
— Dispersionsmethoden . . . .	305	kung ungleichmäßiger . . . .	287
— Entstehung kolloider Systeme.	304	Dispersitätsänderungen beim	
— Kondensationsmethoden . . .	309	Erhitzen . . . . .	335
Cholesterin . . . . .	296	Dispersitätsgrad. . . . .	84
		— und Adsorption . . . . .	393
Dampfdruck . . . . .	171	— Einfluß des Dispersionsmittels	
— als abhängig von dem Dispersi-		auf den . . . . .	330
tätsgrade . . . . .	172	— Einfluß dritter Phasen auf den	332
— kolloider Lösungen . . . . .	173	— — . . . . .	333, 334
— „lyophiler“ Kolloide . . . .	103	— stabilisierende Wirkung des .	274
Darstellung durch Anätzung .	306	— Klassifikation der Dispersoide	
— kolloider Lösungen . . . . .	10	nach ihrem . . . . .	87
Darstellungsmethoden kollo-		Dispersitätsgrades, die Metho-	
ider Lösungen. . . . .	35	den zur Bestimmung des. . .	151
Dialyse . . . . .	155	— Einfluß des, auf die Gelatinie-	
Dichroismus kolloider Systeme	227	rungsfähigkeit . . . . .	340
Dichte, Abnahme der, beim Trock-		Dispersitätsgradsänderungen,	
nen der Gelatinegallerte . . .	385	qualitative Energetik der . .	253
— kolloider Systeme . . . . .	166	Dispersitätskoagulationen .	447

	Seite		Seite
Dispersitätsvariationen, Eigentümlichkeiten der, bei Emulsoiden . . . . .	260	Elektrostriktion. . . . .	233
Dispersitätsverringernng, freiwillige . . . . .	286	Emulsoide . . . . .	114
Dispersoide . . . . .	82, 90	— Charakteristik der . . . . .	102
Doppelbrechung bei Emulsoiden	227	— Krystallinität der . . . . .	123
— elektromagnetische. . . . .	245	— Neutralsalzkoagulationen der . . . . .	454
Eiweißfällung, elektrochem. . . . .	487	— Zustandsänderungen der. . . . .	56
Eiweißkörper, physik. Eigenschaften der . . . . .	11	— Einfluß dritter Phasen auf den Dispersitätsgrad . . . . .	334
— Hitzegerinnung der . . . . .	505	— kolloide Systeme als . . . . .	97
— Koagulationsvorgang der . . . . .	25	— Eigentümlichkeiten der Dispersitätsvariationen bei , . . . .	260
Elektrische Adsorption . . . . .	422, 433	— Entstehung durch Kondensation . . . . .	320
— Dispersionsmethoden . . . . .	299	— Entquellen, Schrumpfen und Trocknen von . . . . .	384
— Eigenschaften koll. Systeme . . . . .	229	— Konzentrationseinfluß auf den Zustand von . . . . .	328
— Erscheinungen bei lyophilen Kolloiden, das Fehlen . . . . .	108	Endosmose, elektrische . . . . .	239
— Herstellung kolloider Systeme	299	Endosmotische u. kapillare Imbibition . . . . .	386
— Koagulationen . . . . .	467	Energetik der Dispersoide . . . . .	126
— Kondensationsmethoden . . . . .	301	Energetische Systematik der Zustandsänderungen . . . . .	252
— Ladung und absolute und spez. Oberfläche . . . . .	237	Energiearten . . . . .	136
— Ladung und Formart der dispersen Phase . . . . .	238	Entquellen von Emulsoiden . . . . .	384
— Ladung und Temperatur . . . . .	238	Entstehung, chemische u. elektrochem. kolloider Systeme . . . . .	304
— Leitfähigkeit koll. Systeme. . . . .	243	— disperser Systeme durch Belichtung . . . . .	302
— Stabilitätsfaktoren . . . . .	278	— kinetische, kolloider Systeme. . . . .	293
Elektrischen Ladung kolloider Phasen, Sinn der . . . . .	233	— mechanische, koll. Systeme . . . . .	292
— Ladung koll. Phasen, Größe der . . . . .	237	— und Herstellung koll. Systeme	289
— Strom, Verhalten kolloider Systeme gegen den . . . . .	239	— von Suspensoiden und Emulsoiden durch Kondensation . . . . .	320
Elektrischer Ladungssinn u. Dielektrizitätskonstante . . . . .	234	Erhitzen, Farbenänderung durch . . . . .	335
— — und „chemische Natur“ des Dispersionsmittels . . . . .	234	— Dispersitätsänderungen beim . . . . .	335
Elektrochemische Entstehung kolloider Systeme . . . . .	304	Fällung, gegenseitige von Koll. . . . .	23, 494
Elektrolyte, instabilisierende . . . . .	284	Fällungsregel . . . . .	10
Elektrolytfällung v. Suspensoiden, Gewöhnungserscheinungen bei der . . . . .	485	Farbe kolloider Lösungen . . . . .	222
Elektrolytkoagulation d. Suspensioide . . . . .	477	Färbekraft von Kolloiden . . . . .	223
— d. Suspensioide, Adsorptionsvorgänge bei der . . . . .	485	Färbeprozesse als Adsorptionserscheinungen . . . . .	403
Elektrolytfällung d. Suspensioide, spezif. Ionenwirkungen u. Ionenantagonismus bei der . . . . .	484	Färberei . . . . .	72
Elektrolytkoagulation d. Suspensioide, weitere elektrochem. Faktoren der . . . . .	483	Färbungen, Theorie dieser . . . . .	224
		— ultramikroskopische . . . . .	226
		— makroskopische . . . . .	222
		Farbenänderungen b. Erhitzen	335
		Filterkörper mit veränderlicher Porenweite . . . . .	153
		Filtration . . . . .	153
		Flockungszonen . . . . .	480
		Fluoreszenz, scheinbare . . . . .	216
		Flüssigkeitsgemische, kritische	464

	Seite		Seite
Formart und Adsorption . . .	394	Gelatinierungsvorgänge, ma-	
— als Klassifikationsprinzip der		kroskopische Eigenschaften der	337
Dispersoide . . . . .	94	— Resultate der mikroskopischen	
— der dispersen Phasen, Einfluß		Untersuchungen der . . . . .	350
auf d. Eigensch. koll. Systeme	94	Gele . . . . .	82
Freiwillige Dispersitätsverringere-		— Wasseraufnahme und -abgabe	
rung . . . . .	286	anorganischer . . . . .	381
		Gerbevorgänge . . . . .	72
Gallerten . . . . .	206	Geschichte der Kolloidchemie . .	I
— Auspreßbarkeit der . . .	354, 372	Geschwindigkeit der Quellung.	368
— Beziehg. zw. Struktur u. allgem.		Geschwindigkeiten v. Zustands-	
physik.-chem. Eigensch. von .	353	änderungen . . . . .	269
— Diffusionserscheinungen in . .	204	Geschwindigkeitswerte d. Zu-	
— Eigenschaften der . . . . .	31	standsänderungen . . . . .	270
— Formbeständigkeit . . . . .	202	Gewöhnungserscheinungen	
— Formelastizität . . . . .	203	bei Adsorption . . . . .	411
— das Schmelzen von . . . . .	346	— bei der Elektrolytfällung von	
— Schmelzpunkt von . . . . .	346	Suspensoiden . . . . .	485
— Struktur der . . . . .	31	— bei der mechan. Koagulation	
— mechan. Eigenschaften der . .	201	der Emulsoide . . . . .	467
— mechan. Nachweis der Hetero-		Gibbsche Theorem . . 428, 433, 435	
genität von . . . . .	354	Golddispersoide v. verschiede-	
Gefrieren kolloider Lösungen .	507	nem Dispersitätsgrad . . . . .	89
Gefrierpunkt . . . . .	171	Goldzahl . . . . .	493
Gefrierpunktserniedrigung		Gummiindustrie . . . . .	72
kolloider Lösungen . . . . .	174		
Gelatinegallerte, Abnahme der		Hardysche Fällungsregel . . . .	481
Dichte beim Trocknen der . .	385	— Regel . . . . .	22, 23, 264
Gelatinierung . . . . .	337	Hardy-Bredigsche Theorie der	
— chemische . . . . .	360	elektr. Koagulation . . . 474, 476	
— Einfluß der thermischen Vor-		Henrysche Gesetz . . . . .	437
geschichte auf. . . . .	343	Herstellung, elektrische, koll.	
— Einfluß d. Temperaturintervalls		Systeme . . . . .	299
auf . . . . .	342	— u. Entstehung koll. Systeme .	289
— Einfluß von Zusätzen auf . .	344	Heterodrome Zustandsände-	
— Geschwindigkeit der . . . . .	341	rungen . . . . .	271, 272
— Method. d. mikroskop. Sichtbar-		— Systeme, Kolloide als . . . .	79
machung . . . . .	348	Heterogenität . . . . .	19
— Reversibilität der . . . . .	340	— koll. Systeme, die Entw. der	
— Theorie der . . . . .	347, 356	Lehre von der . . . . .	16
— Ultramikroskopie der . . . .	347	Hitzegerinnung d. Eiweißkörper	505
— durch Temperaturerhöhung .	339	Hofmeistersche „Ionenreihen“ .	264
— und Entmischung molekular-		Homodrome Zustandsänderg. 271, 272	
disperser Flüssigkeitsgemische	357	Hydrate in Lösungen . . . . .	464
— und Quellung . . . . .	113	Hydrattheorie . . . . .	465
— — Beziehungen zwischen. . .	362	Hydrophile Kolloide . . . . .	99
— und innere Reibung . . . . .	337	Hydrophobe Kolloide . . . . .	99
Gelatinierungsfähigkeit, Ein-		Hysteresis kolloider Systeme	270, 274
fluß d. Dispersitätsgrades auf d.	340		
Gelatinierungskonzentra-		Imbibition, endosmot. und ka-	
tion . . . . .	338	pillare . . . . .	386
Gelatinierungspunkt . . . . .	339	Instabile Kolloide . . . . .	99
Gelatinierungstemperat. 200, 338		Instabilisierende Elektrolyte .	284
		— Faktoren . . . . .	284



	Seite		Seite
Instabilisierende Wirkung		Koagulation, Adsorptionstheo-	
höherer Konzentration. . . . .	285	rie der elektr. . . . .	502
— — höherer Temperatur . . . . .	285	— Energiequellen der. . . . .	448
— — ungleichmäß. Dispersität . . . . .	287	— Kondensationstheorie d. elektr. . . . .	499
— — v. Über- u. Untergewicht . . . . .	288	— von Emulsoiden in zwei Flüssig-	
Iondispersoide. . . . .	89	keitschichten . . . . .	28
Ionenantagonismus bei der		— — durch Nichtelektrolyte . . . . .	460
Elektrolytfällung d. Suspensioide	484	— durch elektr. Adsorption. . . . .	476
Ioneneiweißverbindungen	401, 403	— durch Änderung d. Dielektrizi-	
Ionenwirkungen, spezifische, u.		tätskonstante d. Dispersions-	
Ionenantagonismus bei d. Elek-		mittels . . . . .	471
trolytfällung der Suspensioide . . . . .	484	— durch Bestrahlung . . . . .	508
Irreversible Kolloide . . . . .	24	— durch Entfernen stabilisierender	
— Zustandänderungen . . . . .	271	Elektrolyte . . . . .	471
Isoelektrisch . . . . .	23, 24	— durch Löslichkeitserniedrigung	
			30, 453
Kapillar- oder Krümmungs-		— durch Temperaturvariationen . . . . .	505
druck . . . . .	165	— durch Zufuhr strahlender elektr.	
Kapillaradsorptionen . . . . .	407	Energie. . . . .	472
Kapillarchemische Auffassung		— durch Zusatz von Elektrolyten	473
der Kolloidchemie . . . . .	41	Koagulationen elektrostabiler	
Kapillare u. endosmot. Imbi-		Koll. durch Entziehung ihrer	
bition . . . . .	386	Ladung. . . . .	469
Katalyse, Kolloidchemie und . . . . .	69	— Theorie d. direkten elektrischen	498
Kataphorese, elektrische . . . . .	12, 239	— — der indirekten elektrischen	474
— — absolute Geschwindigkeit . . . . .	241	— — der mechanischen . . . . .	461
— — und Dispersitätsgrad . . . . .	241	Koagulationserscheinungen,	
— — und Konzentration . . . . .	241	die Theorien der . . . . .	28, 55
— — und Ladungssinn . . . . .	241	Koagulationstheorie, chem..	29
— — und Temperatur . . . . .	241	— elektrokapillare . . . . .	29
— kolloider Lösungen . . . . .	23	— elektrische . . . . .	29
Kationen, Einflüsse der, auf Zu-		Koagulationstheorien, Periode	
standsänderungen . . . . .	265	der . . . . .	28
Kelterei . . . . .	73	Koagulationsvorgänge, all-	
Kinetik d. Adsorptionsvorgänge	411	gemeine über . . . . .	446
— der Zustandsänderungen . . . . .	267	— experiment. Unters. über. . . . .	22
— — Wichtigkeit der, f. d. Cha-		— der lyophilen Kolloide . . . . .	109
rakteristik der letzteren . . . . .	267	— Definition der . . . . .	446
Kinetische Entstehung kolloider		— Systematik der. . . . .	447, 448
Systeme . . . . .	293	— Methoden zur quantitativen Be-	
Klassifikation der Dispersoide		stimmung der . . . . .	449
nach ihrem Dispersitätsgrade	87, 88	Koagulationswirkungen des	
— — nach Formart ihrer Phasen	94	elektr. Stroms . . . . .	497
— nach Zsigmondy. . . . .	87	Kochen . . . . .	73
Klebstofffabrikation . . . . .	73	Kolloidatoren . . . . .	278
Koagulation . . . . .	446	Kolloidchemie Begriff der	142, 145
— direkte elektrische . . . . .	476	— Beziehungen zwischen reiner u.	
— elektrische . . . . .	467	angewandter . . . . .	67
— indirekte elektrische . . . . .	469	— allgemeine . . . . .	77
— kinetische. . . . .	452	— angewandte . . . . .	39
— kolloide . . . . .	494	— spezielle . . . . .	147
— mechanische . . . . .	452	— techn. Künste und Industrien	71
— mechan. in Mehrphasensystemen	453	— und analytische Chemie . . . . .	67
— — in zweiphas. Systemen . . . . .	452	— und reine Chemie . . . . .	69

	Seite		Seite
Kolloidchemie und Biologie . . .	70	Krystallisierbarkeit und Dif-	
— und Katalyse . . . . .	69	fusionsvermögen . . . . .	7
— Mineralogie u. Agrikulturchemie	69	Krümmungsdruck . . . . .	136
Kolloidgrad . . . . .	90	Lezithin . . . . .	296
Kolloidität, starke u. schwache	90	Liesegangsche Schichtungen . .	208
Kolloidkomplexe . . . . .	405	Lippmannsche Kapillarelektro-	
Kolloidsynthese, elektrische . .	36	meter . . . . .	475
Kolloidtheorien . . . . .	21	Literatur über Quellung u. Gela-	
Kolloidumhüllung . . . . .	209	tinierung . . . . .	362
Komplexe Adsorption . . . . .	435	— der Kolloidchemie . . . . .	74
Kompressibilität . . . . .	165	Löslichkeitserniedrigung,	
Kondensation, die Bedingungen		Einfluß a. d. Niederschlagsform	318
der kolloiden . . . . .	311	Lösung, Quellung und . . . . .	376
— Entstehung v. Suspensoiden u.		Lösungstheorie der Kolloide . .	18
Emulsoiden durch . . . . .	320	Luftblasentheorie . . . . .	30
Kondensationsmethoden, che-		Lyophile Kolloide . . . . .	99
mische . . . . .	309	— — Dampfdruck . . . . .	103
— elektrische . . . . .	301	— — Opaleszenzerscheinungen .	106
— mechanische . . . . .	297	— — innere Reibung . . . . .	104
— Theorie der chemischen . . .	311	— — Schaumfähigkeit . . . . .	106
— z. Herstellung koll. Systeme .	290	— — utramikroskopisches Verh.	107
Kondensationstheorie d. elek-		— — das Fehlen elektrischer Er-	
trischen Koagulation . . . . .	499	scheinungen bei . . . . .	108
Kontaktelektrisierung . . . . .	53	— — Koagulationsvorgänge der .	109
Kontraktionen bei d. Benetzung	165	Lyophobe Kolloide . . . . .	99
Konzentration, Einfluß der, auf		Magnetische Drehung d. Polari-	
die Niederschlagsform . . . . .	314	sationsebene bei Kolloiden . .	245
— — auf den Zustand kolloider		— Eigenschaften . . . . .	54
Systeme . . . . .	326	— — kolloider Systeme . . .	229, 244
— kolloider Systeme . . . . .	175	— Orientierung doppelbrechender	
— der Reaktionskomponenten, Ab-		Gelatineplättchen . . . . .	245
hängigkeit der Teilchengröße		— Rotation der Polarisations-	
koll. Goldes von der . . . . .	316	ebene, hochmol. Kohlenwasserstoffe .	245
Konzentrationseinfluß auf d.		Massenverhältnisse in Koll. .	175
Zustand von Emulsoiden . . .	328	Mechanische Dispersionsmethod.	292
— — von Suspensoiden . . . . .	327	— Eigenschaften koll. Systeme .	164
Konzentrationskoagulation . .	452	— Entstehung koll. Systeme . .	292
Konzentrations- u. Dispersitäts-		— Koagulationen . . . . .	452
koagulationen . . . . .	447	— Kondensationsmethoden . . .	297
Korngröße, Abhängigkeit der		Membran, selektiv permeable .	190
krystallinen Eigenschaften		— semipermeable . . . . .	190
von der . . . . .	121	Membranen . . . . .	210
— der Einfluß der, auf die Löslich-		Methoden, experimentelle, der	
keit . . . . .	134	Kolloidchemie . . . . .	149
Krystalle, Quellbarkeit von . .	374	— zur Bestimmung des Dispersi-	
Krystallinische (vektoriale) Be-		tätsgrades . . . . .	151
schaffenheit d. dispersen Phasen	116	— — — mechanische . . . . .	151
Krystallinischen Eigenschaften,		— — — optische . . . . .	155
Abhängigkeit der, von der		— — — chem. und elektrochem.	158
Korngröße . . . . .	121	— — v. Zustandsänderungen . .	158
Krystallinität, Begriff der . .	116	— — — direkte . . . . .	160
— — der Emulsoiden . . . . .	123	— — — indirekte . . . . .	161
— — kolloider Systeme . . . . .	50	Mikroheterogene Systeme . .	82
Krystallinitätstheorie d. Koll.	118		



	Seite		Seite
Mikroskopische Eigenschaften . . . . .	347	Oberflächenpotentiale, Entstehung von, auf kinetisch. Wege . . . . .	231
Mineralogie . . . . .	69	— mechan. Entstehungsweisen v. . . . .	232
Molekulardispersoide . . . . .	88	Oberflächenspannung, dynamische . . . . .	215
Molekulargewichte v. Stoffen in kolloidem Zustande . . . . .	176	— expansive . . . . .	129
Myelinformen . . . . .	297	— kolloider Lösungen . . . . .	211
Natur, chemische, der dispersen Phase . . . . .	280	— negative . . . . .	37; 129, 135
Negative Adsorption . . . . .	393	— statische . . . . .	215
Netzstruktur . . . . .	352	— Einfluß von Zusätzen . . . . .	214
Neutralsalzfällung d. Emulsoide, Gelatinierungen . . . . .	466	— und Formart . . . . .	213
— fraktionierte . . . . .	456	— und Konzentration . . . . .	213
Neutralsalzkoagulationen d. Emulsoide . . . . .	454	— und Schichtdicke . . . . .	134
Nichtelektrolyte, Fällungswirkungen von . . . . .	26	— und Temperatur . . . . .	213
Niederschlagsbildung . . . . .	208	Oberflächenwerte, Wachstum der, bei zunehmender dezimaler Zerteilung . . . . .	85
— Einfluß der Geschwindigkeit der, auf die Niederschlagsform . . . . .	317	Opaleszenz . . . . .	216
Niederschlagsform, Einfluß d. Konzentration auf die . . . . .	314	Opaleszenzerscheinungen lyophiler Kolloide . . . . .	106
— — der Löslichkeitserniedrigung auf die . . . . .	318	Optische Eigenschaften . . . . .	54
— — der Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung auf die . . . . .	317	— — kolloider Systeme . . . . .	216
— — der Temperatur auf die . . . . .	319	— Heterogenität . . . . .	216
— — von Assoziation, innerer Reibung u. v. Schutzkoll. auf die . . . . .	319	Osmose kolloider Systeme . . . . .	190
Niederschlagsformkoeffizienten . . . . .	315	Osmotischen Druck, Einfluß von Zusätzen auf den . . . . .	194
Nomenklatur . . . . .	49	Osmotischer Druck d. Koll. . . . .	11
Oberfläche, spezifische . . . . .	80	— — kolloider Lösungen . . . . .	37, 193
— — in Dispersoiden . . . . .	84	— — — u. Konzentration . . . . .	193
— — und Änderungen d. Formart . . . . .	136	— — Systeme . . . . .	192
— — und chemische Energie . . . . .	139	— — von Emulsoiden . . . . .	378
— — und elektrische Energie . . . . .	138	Paulisches neutrales Eiweiß . . . . .	256
— — und Volumenenergie . . . . .	136	— Regel . . . . .	264
— Einfluß der spezifischen . . . . .	136	Peptisation durch Ionen . . . . .	307
Oberflächenenergie . . . . .	126	— durch Kolloide . . . . .	309
— erster Art . . . . .	127	Peptisationsmethoden . . . . .	307
— zweiter Art . . . . .	128	Periode der Koagulationstheorien . . . . .	28
— erster Art u. spez. Oberfläche . . . . .	132	Photodromie . . . . .	196
— zweiter Art u. spez. Oberfläche . . . . .	133	Photographie . . . . .	73
— Beziehungen zwischen u. anderen Energiearten . . . . .	136	Polarisationserscheinungen . . . . .	157
— und spezifische Oberfläche . . . . .	132	Positive Adsorptionen . . . . .	393, 395
Oberflächenpotentiale, Entstehung durch Belichtung . . . . .	233	Potentialdifferenzen an Oberflächen, Entstehung von . . . . .	229
— — durch Bestrahlung . . . . .	233	Pringsheimsche Membranen in Gallerten . . . . .	208
— — durch Erwärmung . . . . .	233	Pseudoemulsoide . . . . .	322
— elektrochemische Entstehung v. . . . .	229	Quellbarer Körper, mikroskopische Struktur . . . . .	372
		Quellbarkeit, Einfluß von Elektrolyten . . . . .	366
		— — von anderen Kolloiden . . . . .	367
		— — von Nichtelektrolyten . . . . .	367



	Seite		Seite
Quellbarkeit, Einfluß v. Temperatur u. Druck . . . . .	368	Reibung, innere, Einfluß von, auf die Niederschlagsform . . .	319
— — v. chem. Zusammensetzung . . . . .	366	— — stabilisierende Wirk. ders..	275
— — von Zusätzen . . . . .	366	Reihen, unregelmäßige, . . . . .	480
— Grundbedingungen der . . . . .	365	„Rein“ chemische Auffassung der Kolloidchemie . . . . .	41
— von Emulsoiden . . . . .	378	Reine Chemie und Kolloidchemie	69
— von Kristallen . . . . .	374	Reversibilität der Adsorptionsvorgänge . . . . .	412
— Quellungsmaximum oder . . . . .	365	Reversible Kolloide . . . . .	24
Quellung. . . . .	362	— Zustandsänderungen . . . . .	271
— in Dampf. . . . .	380	Richtende Wirkungen des Lichts auf Kristallisation u. Sublimat.	196
— Beiträge der dabei freiwerdenden Volumenenergie . . . . .	372	Richtungsbewegungen . . . . .	53
— Geschwindigkeit der . . . . .	368	— bei der Diffusion . . . . .	187
— Temperaturkoeffizient der . . . . .	370	— infolge d. Auftretens positiver u. negativer Oberflächenspanng.	257
— Volumenänderungen bei der . . . . .	370	Sättigung u. Übersättigung koll. Lösungen . . . . .	178
— Wärmeentwicklung bei der . . . . .	371	Schäumfähigkeit „lyophiler“ Kolloide . . . . .	106
— kapillarchem. Charakteristik d. . . . .	374	Schichtungen in Gallerten . . . . .	209
— optische und elektrische Vorgänge bei der . . . . .	371	Schmelzen von Gallerten . . . . .	346
— als Charakteristikum lyophiler Kolloide . . . . .	113	Schmelzpunkt von Gallerten . . . . .	346
— und Adsorption . . . . .	388	Schmiermittel . . . . .	73
— und Gelatinierung, Beziehungen zwischen . . . . .	362	Schrumpfen von Emulsoiden . . . . .	384
— und Lösung. . . . .	376	Schrumpfungsformen . . . . .	385
— u. Wasseradsorption der Gele	33	Schulzesche Regel . . . . .	264
Quellungserscheinungen, Methoden zur Untersuchung der	364	— Wertigkeitsregel . . . . .	482
— spezielle . . . . .	380	Schutzkolloide, Einfluß von, auf die Niederschlagsform . . . . .	319
— Theorie der . . . . .	372	Schutzkörper . . . . .	36
Quellungsmaximum od. Quellbarkeit . . . . .	365	Schutzwirkung . . . . .	208
Quellungsvorgänge . . . . .	34	— der Emulsoide . . . . .	375
— allgemeine u. makroskopische Eigenschaften der . . . . .	362	Schutzwirkungen, Umhüllungstheorie der, von Emulsoiden . . . . .	277
Rahmbildung . . . . .	440	— von Emulsoiden auf die Elektrolytkoagulation der Suspensoide	492
Reaktionen, chemische, die zu kolloiden Systemen führen . . . . .	310	Schwermetallsalzfällung von Emulsoiden . . . . .	486
Reibung, innere, Einfluß d. Temperatur der Emulsoide a. d. . . . .	200	Sedimentation . . . . .	440
— — kolloider Systeme . . . . .	197	Sedimentationserscheinungen und Zentrifugalkraft . . . . .	152
— — lyophiler Kolloide . . . . .	104	Sedimentationsgeschwindigkeit . . . . .	151
— — der Emulsoide, Einfluß der Konzentration auf die . . . . .	199	Seide, künstliche, Industrie der.	73
— — der Suspensoide . . . . .	198	Seifenfabrikation . . . . .	72
— — von Emulsionen u. Emulsoiden . . . . .	198	Siedepunkt . . . . .	171
— — von Emulsoiden . . . . .	378	— und Dampfdruck, abhängig vom Dispersitätsgrade . . . . .	172
— — der Schäume . . . . .	201	Siedepunktserhöhung koll. Lösungen . . . . .	173
— — Abhängigkeit der, von der Formart der dispersen Phase . . . . .	197	Sol . . . . .	82

	Seite		Seite
Solbildner . . . . .	280	Temperatur, Einfluß der, auf die	
Stabile Kolloide. . . . .	99	Niederschlagsform . . . . .	319
Stabilisatoren . . . . .	278	— — auf zweiphas. Adsorption. . . . .	170
Stabilisierende Faktoren . . . . .	274	— instabilisierende Wirk. höherer . . . . .	285
— Ionen . . . . .	280	Temperaturkoeffizient d. Quel-	370
— Wirkung d. Brownschen Be-		lung . . . . .	370
wegung . . . . .	278	Theorie der Gelatinierung . . . . .	347
— — d. freiwilligen Dispersion . . . . .	283	— des kolloiden Zustandes . . . . .	77
— — der inneren Reibung . . . . .	275	Theorien d. Koagulationserschei-	
— — des Dispersitätsgrades. . . . .	274	nungen . . . . .	28, 55
Stabilität kolloider Systeme . . . . .	273	Thermische Adsorption . . . . .	433
— — — u. Dielektrizitätskonst. . . . .	279	Thermischen Vorgeschichte, Ein-	
— u. chemische Natur der dispers.		fluß der, auf die Gelatinierung. . . . .	343
Phase . . . . .	280	Thermodynamie . . . . .	196
Stabilitätsfaktoren, elektr. . . . .	278	Tone . . . . .	73
Stärkefabrikation . . . . .	73	Topographie, allgemeine, koll.	
Stöchiometrie der Adsorption. . . . .	417	Systeme . . . . .	79
— der Zustandsänderungen . . . . .	262	Trocknen von Emulsoiden . . . . .	384
Stroms, Koagulationswirkungen d.		Trübung . . . . .	216
elektrischen . . . . .	497	Tyndallphänomen . . . . .	156, 218
Struktur, Beziehg. zur allgem.		— bei Emulsionen u. Emulsoiden . . . . .	219
physikal. - chemischen Eigen-		— bei Molekulardispersoiden . . . . .	219
schaft von Gallerten . . . . .	353	— bei Suspensionen und Suspen-	
Strukturen, Untersuch. über . . . . .	32	soiden . . . . .	218
— mikroskopische, quellbar. Körper . . . . .	372	Übergangserscheinungen . . . . .	64
Suspensionen . . . . .	12	— zwischen mechan. und elektr.	
— echte . . . . .	24	Salzfällungen . . . . .	489
Suspensionsschwelle . . . . .	481	— zwischen Suspensoiden und	
Suspensionstheorie d. Koll. . . . .	18	Emulsoiden . . . . .	114
— Sieg der, auf Grund der ultra-		— zwischen Systemen verschiede-	
mikroskop. Untersuchungen . . . . .	20	ner Dispersität . . . . .	96
Suspensioide . . . . .	102	Übersättigung koll. Lösungen. . . . .	178
— Charakteristik der . . . . .	100	Übersättigungserschei-	
— Einfluß dritter Phasen auf den		nungen . . . . .	208
Dispersitätsgrad . . . . .	333	— in Kolloiden . . . . .	181
— Elektrolytkoagulation der . . . . .	477	Ultrafiltration. . . . .	153
— Zustandsänderungen der . . . . .	54	Ultramikroskopie 20, 156, 157, 158	
— kolloide Systeme als. . . . .	97	— der Kolloide . . . . .	220
— Entstehung von, durch Kon-		Ultramikroskopisches Ver-	
densation . . . . .	320	halten „lyophiler“ Kolloide. . . . .	107
— Konzentrationseinfluß auf den		Umhüllungstheorie d. Schutz-	
Zustand von . . . . .	327	wirkungen von Emulsoiden . . . . .	277
Systematik der Kolloide, die		Umladbarkeit kolloider Phasen . . . . .	235
Entwicklung der . . . . .	46	Umwandlung, chemische, eines	
— der Zustandsänderungen . . . . .	249	Sols in ein anderes. . . . .	324
— — energetische u. praktische . . . . .	252	Unabhängigkeit des kolloiden	
— topographische, der Zustands-		Zustandes von der chem. Natur	
änderungen . . . . .	249	der Phasen . . . . .	142
Teilchengröße kolloiden Goldes,		Vektoriële Beschaffenheit d. dis-	
Abhängigkeit ders. von der		persen Phase . . . . .	116
Konzentration der Reaktions-		Verbreitung des koll. Zustandes . . . . .	142
komponenten . . . . .	316		

	Seite		Seite
Verschmelzen flüssiger u. fester Teilchen . . . . .	258	Zustandsänderungen d. Emul- soide . . . . .	56
Verteilung der Phasen, quali- tative Energetik der Änderun- gen in der räumlichen . . . .	255	— der Rolloide . . . . .	158
Volumenverhältnisse in Koll.	164	— der Suspensoide . . . . .	54
Vorgeschichte koll. Systeme. .	274	— Einwirkung der Anionen auf	265
Wabenstruktur . . . . .	27,352	— allgemeine Energetik der . . .	253
Wasserabgabe u. -aufnahme an- organischer Gele. . . . .	381	— Arten der Geschwindigkeiten v.	269
Wasseradsorption der Gele u. Quellung . . . . .	33	— absolute Geschwindigkeitswerte der . . . . .	270
Wasseraufnahme und -abgabe anorgan. Gele . . . . .	381	— Einflüsse der Kationen auf . .	265
Weimarn'sches Gesetz d. Nieder- schlagskoeffizienten . . . . .	317	— Kinetik der . . . . .	267
Wissenschaften, biologische u. Koll.-Chem. . . . .	70	— Stöchiometrie der . . . . .	262
Zellstoff . . . . .	72	— Systematik der . . . . .	249
Zelluloidindustrie . . . . .	73	— kolloider Systeme, Allgem. The- orie der . . . . .	249
Zement . . . . .	73	— energetische und praktische Sy- stematik der . . . . .	252
Zentrifugalkraft und Sedimen- tationserscheinungen . . . . .	152	— homodrome u. heterodrome. .	272
		— innere . . . . .	325
		— reversible und irreversible, homo- drome und heterodrome . . .	271
		— topographische Systematik der	249
		— und Formart der dispersen Pha- sen . . . . .	258



VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

# ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE UND INDUSTRIE DER KOLLOIDE („KOLLOID-ZEITSCHRIFT“)

**Wissenschaftliche und technische Rund-  
schau für das Gesamtgebiet der Kolloide**

Unter Mitarbeit von mehr als neunzig Gelehrten und Technikern  
herausgegeben von

**DR. WOLFGANG OSTWALD**

Privat-Dozent an der Universität Leipzig

IN LEIPZIG

---

Die Hefte enthalten *wissenschaftliche und technische Originalarbeiten*, Referate über Publikationen des In- und Auslandes, genaue Patentberichterstattung, Bücher-Besprechungen, Korrespondenzen usw. usw.

---

Monatlich erscheint ein Heft im Umfange von durchschnittlich 3 Bogen (48 Seiten). Zirka 20 Bogen bilden einen Band. Preis des Bandes M. 12.—

Zu beziehen ist die Zeitschrift durch jede Buchhandlung des In- und Auslandes sowie direkt vom Verlag.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

# Einführung in die Kolloidchemie

Ein Abriß  
der Kolloidchemie für Studierende, Lehrer und Fabrikleiter

von

DR. VIKTOR PÖSCHL, GRAZ

*Preis M. 1.50*

Es wird hier ein kurzer zusammenfassender Abriß über alle die kolloidchemischen Forschungsergebnisse geboten, welche bisher nur zerstreut in der Literatur zu finden waren.

Das kleine Buch wendet sich in erster Linie an die, welche einen kurzen, aber umfassenden Überblick über den derzeitigen Stand der Kolloidchemie gewinnen wollen, besonders an *Studierende*, dann an *ältere Chemiker*, die z. Z. ihres Studiums noch nichts über Kolloidchemie hören konnten, und nicht zuletzt an *Betriebsleiter* aller solcher Industrien, die sich mit der Verarbeitung kolloider Substanzen beschäftigen (also z. B. *Kautschuk, Leim, Farben, Papier, Lederwaren, Zellulose, Zelluloid, Sprengstoffe, künstliche Seide, Harze, Stärke, photographische Platten, photographische Papiere usw.*).

---

## Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie

von

*Preis M. 1.50*

DR. B. SZILARD

*Preis M. 1.50*

Diese interessante Abhandlung gibt grundsätzlich neue Gesichtspunkte in bezug auf das System der Kolloide und enthält Mitteilungen von Versuchen, welche geeignet erscheinen, als Ausgangspunkt für die *praktische* Anwendung der Kolloidchemie z. B. auf dem Gebiete der Medizin zu dienen. Verfasser zeigt z. B., daß sich Stoffe rein *anorganischer* Zusammensetzung herstellen lassen, deren Eigenschaften eine ganz außerordentliche Ähnlichkeit mit *Eiweißkörpern* besitzen, wie diese verdaut (peptisiert) werden und wie diese (z. B. die Pepsine) *selbst* verdauen (peptisieren) können; *ein für die gesamte Biochemie außerordentlich wichtiger Nachweis! . . .*

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

# Kolloidchemische Studien am Eiweiß

von

PROF. DR. WOLFGANG PAULI

*Preis Mark 1.—.*

---

Dieser Arbeit liegt ein Vortrag zugrunde, den der Wiener Verfasser am 2. Juni v. J. in der gemeinsamen Sitzung der chemisch-physikalischen und morphologisch-physiologischen Gesellschaft in Wien unter großem Beifall gehalten hat.

Mit Rücksicht auf die angeführten Beziehungen der kolloidchemischen Studien am Eiweiß zur *Biologie* dürfte die Arbeit neben *Physikochemikern* besonders auch *Physiologen*, *Medizinern* und *Biologen* Interessantes bieten.

---

# Kapillarchemie und Physiologie

von

DR. H. FREUNDLICH  
PRIVATDOZENT IN LEIPZIG

*Preis Mark 1.—.*

---

Diese interessante und weit in die Zukunft wissenschaftlicher Entwicklung ausblickende Arbeit stellt die erweiterte Wiedergabe einer im Jahre 1906 gehaltenen *Habilitations-Vorlesung* dar. Verfasser weist auf die große Bedeutung der Oberflächenenergie hin, deren Erkenntnis der chemischen Wissenschaft und ihren Grenzgebieten der *Physiologie* und *Biologie* weite Aussichten für die Zukunft eröffnet.



VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

# Vorlesungen über chemische Technologie

2. Auflage.

von

2. Auflage.

PROF. DR. H. WICHELHAUS

Geh. Regierungs-Rat, Direktor des technologischen Instituts der Universität Berlin.

*Zweite, umgearbeitete und vermehrte Auflage.*

VIII und 836 Seiten Gr.- 8° mit 192 Abbildungen.

Preis M. 16.—, in eleg. Halbfranzband M. 18.50.

Diese Vorlesungen geben in leicht verständlicher Darstellung und erläutert durch zahlreiche Abbildungen eine Übersicht über die *Rohstoffe* der chemischen Technik, über ihr *Vorkommen* und ihre *Eigenschaften*, über die *Apparate* und Verfahren zu ihrer Verarbeitung und über die dabei gewonnenen Produkte und deren *praktische Verwendung*.

Das Buch eignet sich besonders für *Fabrikchemiker, Ingenieure, Fabrikanten, Kaufleute* und alle *gebildeten Laien*, die sich über chemisch technische Fragen zu interessieren wünschen.

---

## Organische Farbstoffe

Ergänzung der Vorlesungen über chemische Technologie

von

PROF. DR. H. WICHELHAUS

Geh. Regierungs-Rat, Direktor des technologischen Instituts der Universität Berlin.

VI und 150 Seiten Gr.- 8° mit 19 Abbildungen.

Preis Mark 4.—, gut gebunden Mark 5.—.

Das Buch ist infolge verschiedener Anregungen noch nachträglich zur Vervollständigung der oben angekündigten „*Vorlesungen über chemische Technologie*“ erschienen, um auch über dieses komplizierte Gebiet einen Überblick vom Standpunkt des Technologen aus zu geben. Knapp und klar und unterstützt durch zahlreiche erläuternde Abbildungen ist hier das große Feld der *organischen Farbstoffe* dem Verständnis *aller Gebildeten* näher gebracht.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

Demnächst erscheint:

# Dynamik der Oberflächen

Eine Einführung in die biologischen Oberflächenstudien  
von

**DR. L. MICHAELIS**

Professor am Urbankrankenhaus, Berlin

*Preis ca. M. 4.—, gut geb. ca. M. 5.—*

Der Inhalt des Werkes gliedert sich wie folgt:

**I. Teil: Die Oberfläche als Sitz mechanischer Kräfte.**

1. Einleitung. Der Begriff der Oberfläche.
2. Die Oberflächenspannung.
3. Die Oberflächenenergie.
4. Die Oberflächenkontraktion.
5. Die Oberflächenentspannung und die mechanische Adsorption.
6. Die Adsorption in Gemischen.
7. Die anomale Adsorption u. die Bildung v. Oberflächenmembranen.
8. Die empirische Formulierung des Adsorptionsgleichgewichts.

**II. Teil: Die Oberfläche als Sitz elektrischer Kräfte.**

9. Die Potentialdifferenz einfacher metallischer Oberflächen gegen Lösungen. (Theoretische Zwischenbemerkung über die Berechtigung des Rechnens m. extrem niederen Konzentrationen.)
10. Metallische Mischpotentiale.
11. Einfache binäre Elektroden.
13. Chemische Umsätze, die durch das Gesetz der elektrischen Potentialausgleichung reguliert werden.
14. Potentialdifferenz zwischen Lösungen eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln.
15. Die mechanische Adsorption von Elektrolyten.
16. Chemische Wirkungen der mechanischen Adsorption.
17. Beziehungen zwischen der elektrischen Potentialdifferenz und der Oberflächenspannung.

**Anhang.**

18. Kinetik der Oberflächenreaktionen.

